

VON ELEKTRONENREICHEN ALLENEN UND AZOLEN ZU
STABILEN RADIKALKATIONEN, Y-FÖRMIGEN
DIKATIONEN UND 2,2'-DIALLYLDIKATIONEN

PAUL JOSEF KRUCK

1986

Von elektronenreichen Allenen und Azolen zu
stabilen Radikalkationen, Y-förmigen Dikationen
und 2,2'-Diallyldikationen

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Paul Josef Kruck
aus Unterhausen/Bayern

Juli 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. GOMPPER

2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. GOLLNICK

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1986

Zur Beurteilung eingereicht: 18. Juni 1986

Anfangs wollt ich fast verzagen,
Und ich glaubt ich trüg es nie,
Und ich hab es doch getragen -
Aber fragt mich nur nicht, wie?¹⁹⁶

Meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1982 bis Januar 1986 am Institut für organische Chemie der Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Gompper bin ich für seine zahllosen Vorschläge, sein Hinführen zu wissenschaftlichen Arbeiten, sowie das stets in mich gesetzte Vertrauen zu herzlichem Dank verpflichtet.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Besonders danken möchte ich:

- Frau C. Jeron und Frau C. Cole für ihre engagierte und geschickte Mitarbeit am experimentellen Programm;
- Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Durchführung sämtlicher quantenchemischer Rechnungen, die Auswertung der Röntgenstrukturanalyse sowie für die vielen kritischen Diskussionen, die mir über viele "Hürden" geholfen haben;
- meinen Kolleginnen und Kollegen für die angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis sowie für viele anregende Gespräche;
- Herrn H. Schulz und Frau L. Schwarz für die zuverlässige und schnelle Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber, Herrn R. Seidl sowie Frau C. Rohrmeier und Frau I. Janetschek für die rasche und geschickte Aufnahme der Spektren;
- Frau C. Korb für die Auswertung der Elektronenspektren und die Arbeit am Rechner;
- den Herren K. Kuhn, U. Thiele, A. Strauss, M. Thiele und P. Leidmann für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika;
- Frau R. Wagner für die rasche und geschickte Anfertigung aller Formelbilder an vielen Wochenenden;
- Frau G. Kausel für ihre nächtlichen Einsätze bei der Abfassung der maschinenschriftlichen Fassung mit dem Textverarbeitungssystem Prosema;
- und last but not least meinem Freund B. Glaser für sorgfältiges Korrekturlesen und die vielen Tips zum "PROS".

INHALTSVERZEICHNIS

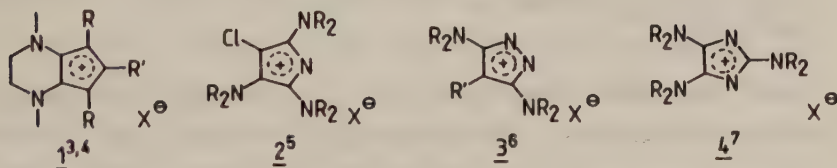
	Seite
EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	12
1 Donorsubstituierte Allylkationsalze, Allene und Azole	12
1.1 Allgemeines	12
1.2 Tetradonorsubstituierte Allylkationsalze	14
1.2.1 Übersicht	14
1.2.2 Herstellung	16
1.2.2.1 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren	19
1.2.3 Allylkationsalze mit einem Dithiolrest	24
1.2.4 Allylkationsalze mit zwei Dithiolresten	27
1.2.5 Elektronenspektren der Salze <u>73a-d</u>	28
1.3 Synthese neuer di- und tridonorsubstituierter Azole	32
1.3.1 Allgemeines	32
1.3.2 Neue didonorsubstituierte Azole	33
1.3.3 Neue tridonorsubstituierte Azole	36
1.4 Synthese neuer tetradonorsubstituierter Allene	41
1.4.1 Allgemeines	41
1.4.2 Herstellung der Allene	42
1.4.2.1 Zu Deprotonierung des Salzes <u>43c</u>	42
1.4.2.2 Methylthiosubstituierte Allene	44
1.4.2.3 Diskussion der ^{13}C -NMR-Daten	45
2 Reaktionen elektronenreicher Allene	51
2.1 Allgemeines	51
2.2 Stabile Dipole	54

2.2.1	Dipole mit TCNE	54
2.2.2	Dipole mit TCNQ	59
2.2.2.1	Diskussion der spektroskopischen Daten	60
2.2.2.2	Zur Struktur von <u>135</u>	61
2.2.3	Dipole mit TNB	63
2.3	Y-förmige Dikationsalze	67
2.3.1	Allgemeines	67
2.3.2	Herstellung	68
2.3.2.1	Versuche nach Weg A	68
2.3.2.2	Versuche nach Weg B	70
2.4	Herstellung von 2,2'-Diallyldikationsalzen	74
2.4.1	Allgemeines	74
2.4.2	"Einfache" Diallylsalze	75
2.4.3	Diallylsalze mit Dithiolgruppen	77
2.4.3.1	Allgemeines	77
2.4.3.2	Diallylsalze mit zwei Dithiolresten	78
2.4.3.3	Diallylsalze mit vier Dithiolresten	84
2.4.3.3.1	Zur Deprotonierung der Allylsalze <u>73</u>	
2.4.3.3.2	Diskussion der spektroskopischen Daten von <u>157</u>	85
2.4.3.3.3	Herstellung der Diallylsalze <u>161</u> und <u>162</u>	87
2.4.3.3.4	Versuche, das monomere Allen <u>156</u> abzufangen	90
2.4.3.3.5	Reduktion von <u>73c</u>	92
3	Reaktionen elektronenreicher Azole	94
3.1	Allgemeines	93
3.2	Oxidative Dimerisierung elektronenreicher Azole	95
3.2.1	Oxidation des Bis(dimethylamino)imidazols	95
3.2.2	Oxidation des Bis(dimethylamino)pyrrols	101
3.2.3	Zur Oxidation von Bis(dimethylamino)thiazol	102
3.2.4	Zur Oxidation des Thiazols <u>26</u>	104
3.3	Oxidation mit TCNQ	107

3.3.1	Allgemeines	107
3.3.2	Herstellung	108
3.3.3	Diskussion der Leitfähigkeitswerte der Salze <u>176, 183 und 185a</u>	112
3.4	Oxidation mit Brom	114
3.5	Reaktionen mit TCNE	117
3.6	Meisenheimer-Komplexe	120
3.6.1	Meisenheimer-Komplexe mit TNB	120
3.6.1.1	Allgemeines	120
3.6.1.2	Herstellung	121
3.6.1.3	^{13}C -NMR-Spektrum von <u>190a</u>	122
3.6.1.4	Röntgenstrukturanalyse von <u>190a</u>	123
3.6.2	Meisenheimer-Komplexe mit DNBF	127
3.6.2.1	Allgemeines	127
3.6.2.2	Herstellung	128
3.6.3	Meisenheimer-Komplexe mit TNF	131
3.7	Fulvalenium-Salze	133
3.7.1	Allgemeines	133
3.7.2	Herstellung	134
3.8	Azofarbstoffe	138
3.8.1	Allgemeines	138
3.8.2	Herstellung	139
EXPERIMENTELLER TEIL		143
ZUSAMMENFASSUNG		182
LITERATURVERZEICHNIS		188
ANHANG		200

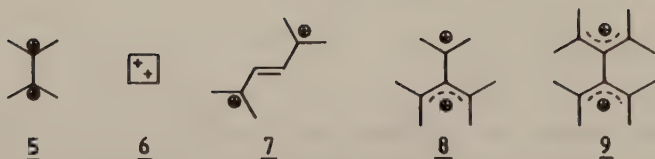
LEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Durch Donor- und Akzeptorreste werden bei Cyclopolyolefinen und verwandten Verbindungen die HOMO-LUMO-Abstände verändert, was z.B. dazu führt, daß Antiaromaten stabiler und Aromaten weniger stabil werden. Unter Verwendung des Donor-Akzeptor-Konzepts^{1,2} konnten GOMPPER und Mitarbeiter³⁻⁷ neben dem ersten stabilen Cyclobutadien² eine Reihe stabiler, kristallisierter - formal antiaromatischer - Cyclopentadienylsalze bzw. ihre Aza- und Diazaderivate 1 - 4 herstellen.



Zur Stabilisierung dieser 4 π -Systeme tragen sowohl die Donorwirkung der Aminogruppen als auch die Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale durch die polaren, unsymmetrisch angeordneten Gruppen bei^{8,9}. In den Salzen 1 - 4 ist das Strukturelement der durch Aminogruppen stabilisierten Allylkationen, d.h. der Vinamidiniumsalze, enthalten; sie gehören also auch zu den mannigfach untersuchten Cyaninsalzen¹⁰⁻¹².

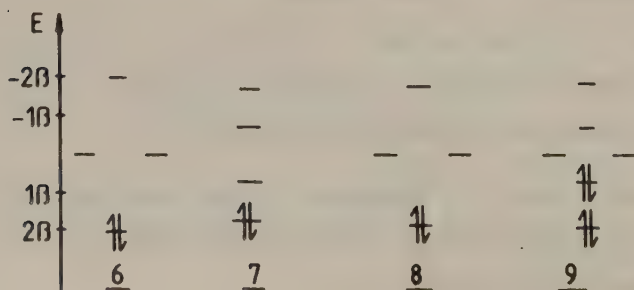
Die bei den Salzen 1 - 4 gewonnenen Erfahrungen sollten sich auch auf die dikationischen π -Systeme übertragen lassen. In Frage kommen die Dikationen 5 - 9.



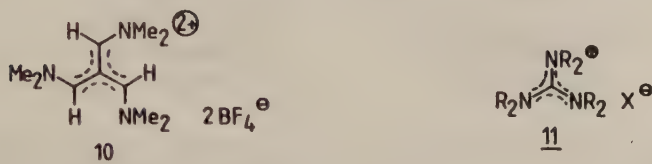
Salze des Typs 5 sind als Oxidationsprodukte elektronenreicher Olefine durch die Arbeiten von WIBERG¹³ und HÖNIG¹⁴ bekannt geworden. Von den Cyclobutadienylkationsalzen 6 konnten OLAH et. al¹⁵ die Aryl-, Alkyl- und Halogenderivate in supersaurem Medium herstellen und hauptsächlich durch spektroskopische Methoden charakterisieren. Einige wenige dimethylamino- bzw. methylthiosubstituierte Vertreter wurden auch in Substanz isoliert 16-18.

Über Verbindungen des Typs 7 - 9 ist dagegen wenig bekannt. Betrachtet man die Orbitalschemata der Dikationen 6 - 9, so erkennt man, daß vor allem die Salze 8 und 9 aufgrund ihrer entarteten MO's interessante Redox Eigenschaften erwarten lassen.

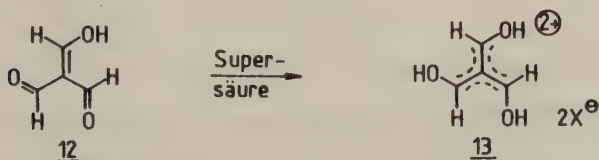
Schema 1: HMO-Schemata von 6-9 (für planare Anordnung)



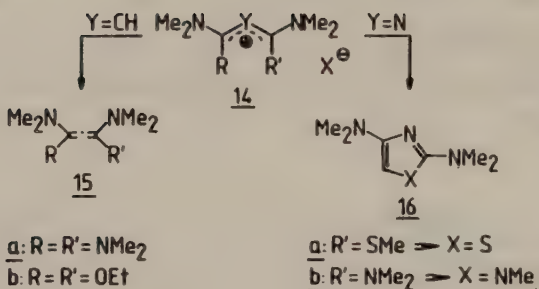
ARNOLD¹⁹ bzw. JUTZ²⁰ synthetisierten das erste stabile Y-förmige Dikationsalz 10. Von GUND²¹ wurde am Beispiel des Guanidiniumsalzes 11 erstmals der Einfluß der Y-Stabilisierung diskutiert.



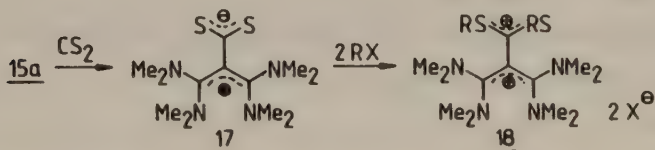
SCHLEYER et al.²² konnten Triformylmethan 12 in Supersäure zweifach unter Bildung von 13 protonieren. Aus den ¹³C-NMR-Daten von 12 und 13 errechneten sie, daß die C-Atome von 13 nur 24% der positiven Ladung tragen und folgerten daraus, daß hier die Y-Stabilisierung - wenn überhaupt - nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ein Y-Dikation, das keine Heteroatome trägt, konnte noch nicht erzeugt werden.



Einen Zugang zu den Systemen 7 - 9 bieten die von GOMPPER und Mitarbeitern^{23,24,25} durch Deprotonierung von donorsubstituierten Allylkationsalzen 14 bequem zugänglichen elektronenreichen Allene 15 und Azole 16.

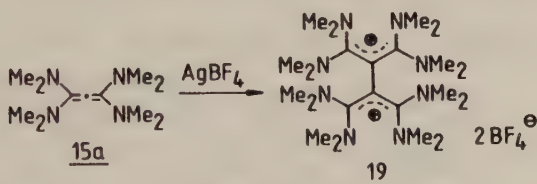


So läßt sich das Allen 15a mit Schwefelkohlenstoff elektrophil substituieren. Man isoliert den Dipol 17, der der Klasse der Y-förmigen π -Systeme zuzuordnen ist²⁶. Mit Alkylierungsmitteln sollten daraus die neuen Y-förmigen Dikationsalze 18 zugänglich sein.

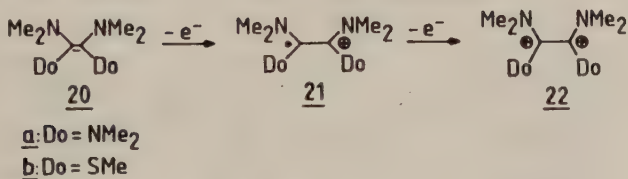


Wie am Beispiel des Dipols 17 gezeigt, lassen sich elektronenreiche Allene mit Elektrophilen am C-2-Atom angreifen. Ähnlich wie Ketenaminale²⁸ läßt sich das Allen 15a aber auch oxidieren.

So erhielt SCHNEIDER²⁷ bei der Umsetzung von 15a mit Silber-tetrafluoroborat das dimere Allylsalz 19.

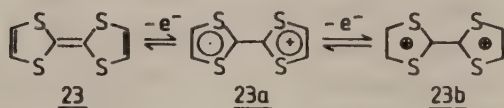


Aufgrund seiner starken Donoreigenschaften (= leichten Oxidierbarkeit) ist das Allen 15a auch mit dem um ein C-Atom "kürzeren" Tetrakis-dimethylamino-ethylen (TDAE) vergleichbar. TDAE läßt sich mit Silbersalzen ebenfalls oxidieren, man erhält das Dikationsalz 22a¹³. Durch Komproportionierung von Olefin und Dikation konnte auch das Radikalkation 21a²⁹ erzeugt werden.



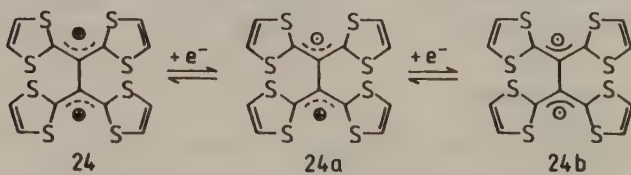
Den umgekehrten Weg ging BACHER³⁰. Bei der zweifachen Alkylierung von Dithiooxamiden erhielt er die stabilen Dikationsalze 22b. Daraus konnte er durch Reduktion die Olefine 20b herstellen, ohne jedoch einen Hinweis auf die Radikalkationen 21b zu finden. Bei den entsprechenden Tetrakis-alkylthioethylenen führt die elektrochemische Oxidation reversibel nur zu den Radikalkationen³¹.

Ein System, bei dem alle drei Oxidationsstufen isoliert werden können, ist das Tetrathiafulvalen (TTF) 23^{32,33}.



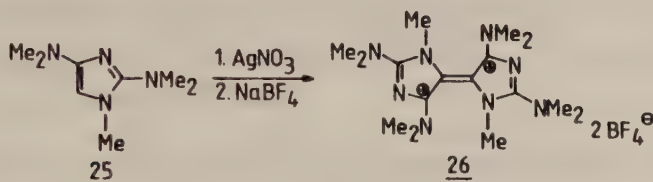
Der Dithiolrest ist offensichtlich in der Lage, sowohl ein Radikal als auch ein Kation (Ausbildung der aromatischen 6 π -Struktur) zu stabilisieren³²⁻³⁴.

Ersetzt man im Salz 19 die Amidinium- und die Ketenaminaleinheiten durch Dithiolgruppen, so resultieren daraus Verbindungen des Typs 24. Diese sollten sich in zwei Stufen reduzieren

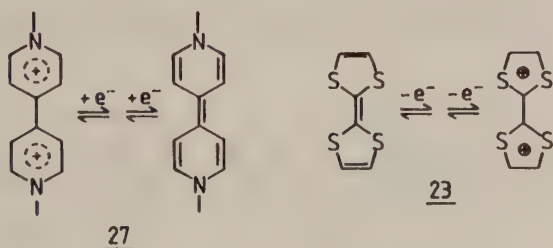


lassen. Die dabei auftretenden Diradikale können sich im Gegensatz zur Reduktion der Dikationen 22 oder 23b nicht durch die Ausbildung einer Doppelbindung stabilisieren, sondern es müßten entsprechend dem MO-Schema (siehe Seite 2) Diradikale auftreten. Dabei stellt sich die Frage, ob sich solche Diradikale isolieren lassen und welche Eigenschaften sie haben.

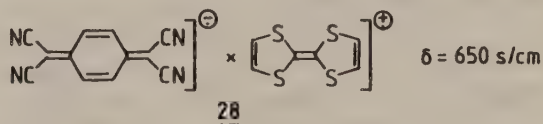
Ebenso wie das Allen 15a läßt sich auch das elektronenreiche Imidazol 25 mit Silbersalzen oxidieren. SCHELBLE³⁵ erhielt dabei ein orangerotes Pulver, für das er die Struktur 26 vorschlug. Formal ist das Salz 26 dem eingangs erwähnten Dikationentyp 7 zuzuordnen.



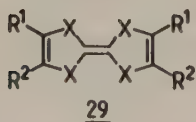
Nach HÜNIG³⁶ zählt 26 als cyclisch konjugiertes π -System mit integrierten Endgruppen zu den inversen Weitz-Systemen, da die reduzierte Form aromatischen Charakter besitzt. Wichtige Beispiele für Weitz-Systeme sind das bekannte Viologen 27³⁷ oder das in jüngster Zeit sehr viel untersuchte TTF 23^{32,33}.



Der aus Tetrathiafulvalen (TTF)^{32,33} und Tetracyanochinodimethan (TCNQ)³⁸ gebildete Radikalionen-Komplex 28 zeigt eine hohe elektrische Leitfähigkeit.

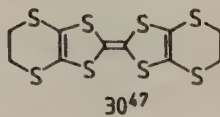


Nach dieser Entdeckung (1972)³⁹ begann eine stürmische Entwicklung - die immer noch zunehmende Zahl an Übersichtsarbeiten⁴⁰ mag ein Beleg dafür sein - einer neuen Klasse von Verbindungen, für die der Begriff der "organischen Metalle" geprägt wurde. Sie ist gekennzeichnet von der Suche nach neuen TTF-Derivaten⁴¹, die als Donoren eingesetzt werden können. Dabei wurden nicht nur die Schwefelatome gegen die höheren Homologen Selen und Tellur ausgetauscht, sondern auch die Reste R im TTF 29 vielfach variiert. Eine Auswahl der hergestellten Verbindungen findet sich nachstehend.



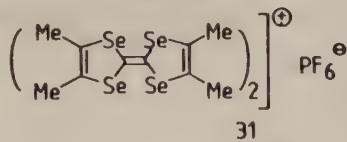
X = S⁴¹, Se^{41,42}, Te⁴³

R¹ = R² = Alk⁴¹, C_6H_5 ^{34,44}, SiMe₃⁴⁵, SMe⁴⁶

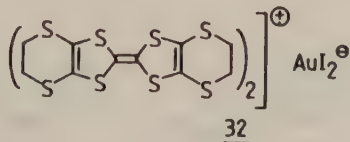


Besondere Bedeutung hat das Bis-ethylendithio-tetrathiafulvalen (BEDT-TTF oder "ET") 30 erlangt⁴⁷. Es ist das zur Zeit wohl meistuntersuchte TTF-Derivat⁴⁸⁻⁵⁰.

Ein weiterer Fortschritt auf dem Weg zum Verständnis "Organischer Metalle" war die Entdeckung, daß auf das komplexe Radikalanion des TCNQ verzichtet werden kann. BECHGAARD et al.⁵¹ fanden auch beim Salz 31 Leitfähigkeit, unterhalb von 1,5 K sogar Supraleitfähigkeit.

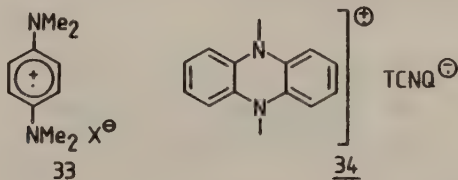


In jüngster Zeit gelang es etwa zeitgleich WILLIAMS et al.⁵² und AMBERGER und Mitarbeitern⁵³ aus dem schon erwähnten BEDT-TTF 30 durch Elektrokristallisation den Komplex 32 zu gewinnen. Dieser zeigt mit 3,2 K die bisher höchste Sprungtemperatur T_c für den Übergang vom metallisch leitenden zum supraleitenden Zustand einer organischen Verbindung.

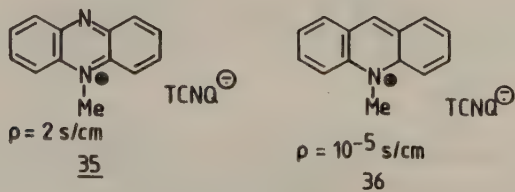


Aber auch andere elektronenreiche Verbindungen, die sich nicht vom TTF ableiten, wurden als Donoren für die Gewinnung leitfähiger Verbindungen eingesetzt. Die von WURSTER⁵⁴ bereits 1879 entdeckten Farbsalze 33 wurden von WEITZ⁵⁵ durch

Molekulargewichtsbestimmungen als Radikalsalze erkannt. Das Radikalsalz 33, kombiniert mit TCNQ-Radikalanion, weist eine Leitfähigkeit von ca. 10^{-3} S/cm auf⁵⁶. Auch von Dihydrophenazinderivaten konnte durch Oxidation mit TCNQ der Radikalionenkomplex 34 erhalten werden⁵⁷. Analog dazu sollten sich auch die eingangs erwähnten elektronenreichen Heteroaromaten 16 zur Herstellung leitfähiger Radikalionensalze eignen.



Aber nicht nur Radikalkationen-Komplexe wie 28, 33 und 34 zeigen elektrische Leitfähigkeit, auch bei Komplexen aus normalen Kationen und TCNQ-Radikalanionen wurden zum Teil erstaunlich hohe Leitfähigkeiten gefunden, wobei geringfügige Änderungen im Kationenteil dramatische Auswirkungen auf die erzielten Leitfähigkeiten haben, wie die Salze 35 und 36 belegen⁵⁸.



AUFGABE dieser Arbeit war es,

- neue donorsubstituierte Allylkationen, Allene und Azole herzustellen,
- das Verhalten der Allene und Azole gegenüber Oxidationsmitteln zu studieren, um daraus
- stabile Radikalkationensalze (als elektrisch leitfähige Verbindungen) zu gewinnen,
- sowie neue Y-förmige Dikationen und dimere Allylsalze zu synthetisieren.

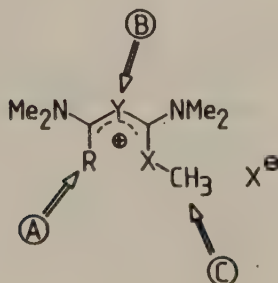
ALLGEMEINER TEIL

1 Donorsubstituierte Allylkationsalze, Allene und Azole

1.1 Allgemeines

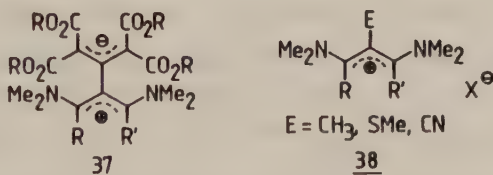
Wie in der Einleitung bereits erwähnt, lassen sich Allylkationen durch Donorsubstituenten stabilisieren. Die daraus resultierenden Verbindungen - wie z.B. Vinamidiniumsalze⁵⁹ oder Cyaninfarbstoffe⁶⁰ - besitzen als Synthesebausteine große präparative Bedeutung. So führen Substitutionsreaktionen mit geeigneten Nucleophilen zu Polyenaminen^{61,62}, Heterocyclen⁶⁰ und kondensierten Aromaten⁶³. Die Addition von Nucleophilen, z.B. Alkoholat, ermöglicht den Zugang zu vinylogenen Amidacetalen⁶⁴. Die Umsetzung mit Basen kann aber auch zur Deprotonierung führen. In Schema 2 sind die prinzipiellen Deprotonierungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Schema 2: Deprotonierungsmöglichkeiten von Vinamidiniumsalzen

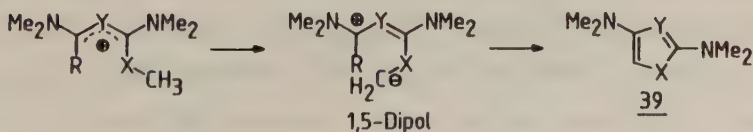


1-Alkylsubstituierte Vinamidiniumsalze werden zu donorsubstituierten Butadienen deprotoniert (Fall A), die sich als Dienkomponenten in (4+2)-Cycloadditionen zu neuen aromatischen Systemen umsetzen lassen⁶⁵⁻⁶⁷.

Die Deprotonierung an C-2 (Y = CH, Fall B) führt zu donorsubstituierten Allenen^{23,24}. Die Umsetzung dieser elektronenreichen Verbindungen mit Elektrophilen ermöglicht außer dem Zugang zu dipolaren Produkten 37²⁵, die Modelle für Zwischenstufen bei polaren (2+2)-Cycloadditionen darstellen, auch den zu 2-donor- bzw. akzeptorsubstituierten Vinamidiniumsalzen 38^{26,27}.



Die Deprotonierung an der Methylgruppe eines Donorsubstituenten (X = S, NMe; Fall C) führt über 1,5-Dipole und deren anschließende Cyclisierung unter Aminabspaltung zu den Azolen 39.



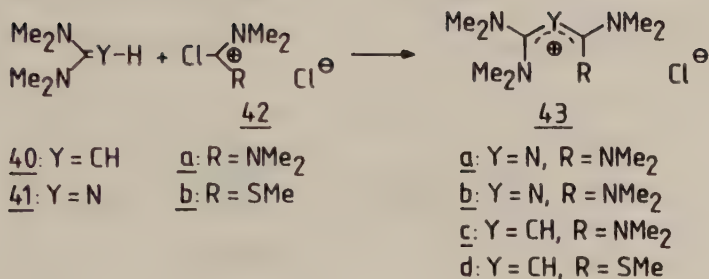
Die 1,5-dipolare Cyclisierung als allgemein anwendbares Syntheseprinzip für Heterocyclen wurde von REIMLINGER^{68a} formuliert; vereinzelte Beispiele dazu stammen von ARNOLD⁶⁹ sowie LIEBSCHER und HARTMANN⁷⁰ (vgl. auch Lit. 68b). Systematisch untersucht wurde die Deprotonierung von Vinamidiniumsalzen von GOMPPER und SCHNEIDER^{24,25}; sie erhielten dabei donorsubstituierte Thiazole, Imidazole, Pyrrole und Thiophene. Als elektronenreiche Aromaten zeichnen sich diese Azole durch eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen aus: sie werden z.B. leicht protoniert, formyliert oder durch Senföle substituiert³⁵.

Das Synthesekonzept der 1,5-dipolaren Cyclisierung konnte SCHELBLE⁷¹ auch auf Allylthio- und Allylamino-vinamidiniumsalze ausdehnen und 5-Vinylthiazole und -imidazole herstellen.

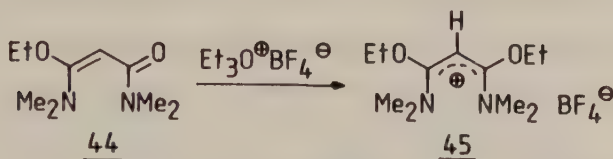
1.2 Tetradonorsubstituierte Allylkationsalze

1.2.1 Übersicht

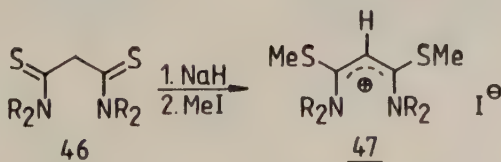
Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese dimethylamino- bzw. methylthiosubstituierter Allylkationsalze wurde von GOMPPER und SCHNEIDER ausgearbeitet²⁷. Sie setzten dabei das Ketenaminal 40 bzw. Tetramethylguanidin 41 in Gegenwart eines Überschusses von Triethylamin mit den Amidchloriden 42 um und isolierten in sehr guten Ausbeuten die Salze 43.



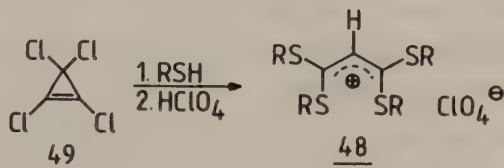
Ausgehend vom Acrylsäureamid 44 gelang GOMPPER und LACH²⁶ durch Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluorborat die Herstellung des ethoxysubstituierten Salzes 45.



Die analogen Alkylthioderivate 47 sind gut aus den Anionen der Dithiomalonamide 46⁷² durch zweifache Alkylierung mit Methyl-iodid zugänglich⁷³.



Tetrakis-alkylthio-allylkationssalze 48 erhielten GOMPPER und JERSAK⁷⁴ bei der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen 49 mit Mercaptanen.



1.2.2 Herstellung

Setzt man Tetramethylguanidin 41 in einem "Eintopf-Verfahren" nacheinander in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und einem Überschuß an Methyljodid um, so erhält man in einer Ausbeute von 90% das Salz 50 in Form farbloser Nadeln (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1).

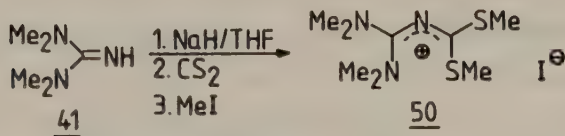


Tabelle 1: Spektroskopische Daten von 50 und 52

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>50</u>	2.63 s 6H SMe 3.15 s 12H NMe_2	1615 1555	250 (4.38) (CHCl_3)
<u>52</u>	2.57 s 3H $\text{C}_1\text{-SMe}$ 2.77 s 6H $\text{C}_3\text{-SMe}$ 3.48 s 3H NMe 3.65 s 3H NMe	1590 1553	298 (4.46) (CHCl_3)

Tabelle 2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Salze 43a²⁷, 43b²⁷, 50
52, 54⁷⁶ und 55⁷⁶ (δ [ppm], CDCl_3)

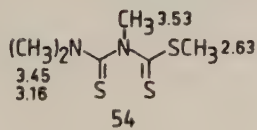
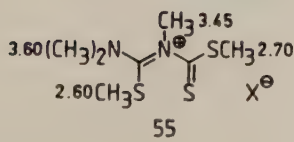
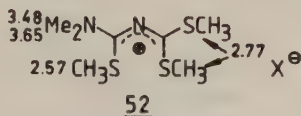
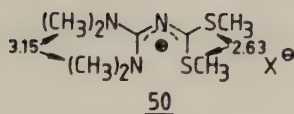
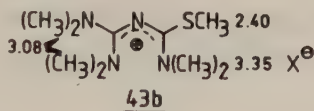
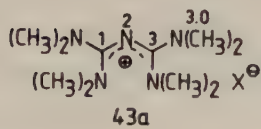
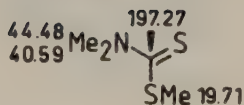
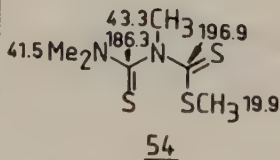
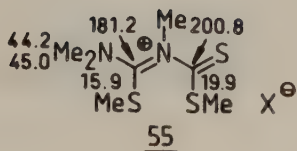
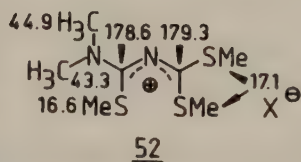
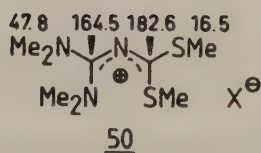
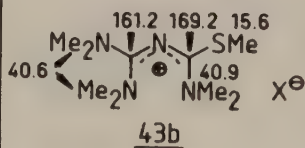
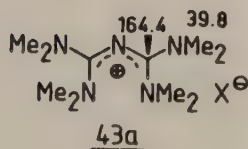
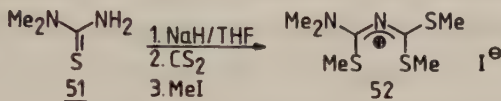


Tabelle 3: ^{13}C -NMR-Daten der Salze 43a, 43b, 50, 52,
54 und 55 (δ [ppm], CDCl_3)



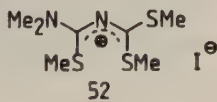
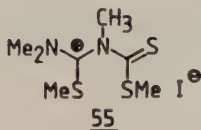
Analog wurde auch N,N-Dimethylthioharnstoff 51 zur Reaktion gebracht und man isoliert in einer Ausbeute von 77% das Salz 52 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1).



1.2.2.1 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Wie den NMR-Daten der Salze 43a, 43b, 50 und 52 (siehe Tabelle 2 und 3) zu entnehmen ist, fügen sich die Salze 50 und 52 nahtlos in die Reihe der zunehmend methylthiosubstituierten Azavinamidiniumsalze ein. Dabei fällt auf, daß die Signale der Protonen der Dimethylaminogruppen an C-1 in der Reihe 43a, 43b, 50, 52 zunehmend zu tieferem Feld verschoben werden, d.h. daß die Dimethylaminogruppen immer mehr positive Ladung übernehmen.

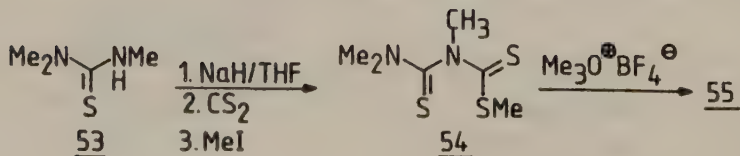
Von japanischen Autoren⁷⁵ wurde ausgehend von 51 ebenfalls die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff beschrieben; sie formulierten als Reaktionsprodukt aber das Salz 55.



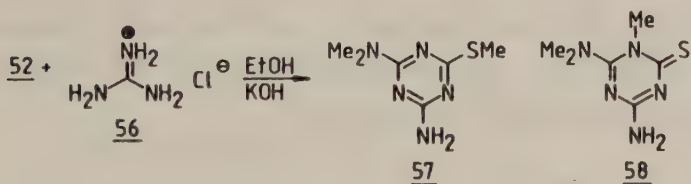
Sie nehmen an, daß die zweite Alkylierung nicht am S-Atom der Dithiocarbamideinheit von 51a sondern am Imino-N-Atom stattgefunden hat. Die angegebenen Daten stimmen mit den in der vorliegenden Arbeit für 52 gefundenen Werten überein; die von den japanischen Autoren getroffene Zuordnung der ^1H -NMR-Signale widerspricht jedoch der angegebenen Struktur⁵⁵. Das Verhältnis der Signale der Protonen bei hohem Feld (= S-Methyl⁷⁷) zu denen bei tiefem Feld (= N-Methyl) ist 9:6, wie man es für 52 erwartet; bei 55 müßte es genau umgekehrt sein.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 52 zeigt, wie erwartet, zwei Signale bei $\delta = 16 - 17$ in einem Intensitätsverhältnis von 2:1, die den Kohlenstoffatomen der Methylthiogruppen zuzuordnen sind. Ausserdem findet man nur zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei $\delta = 43 - 44$, welche den Kohlenstoffatomen der Dimethylamino-Gruppe zugeordnet werden müssen.

Die postulierte Verbindung 55 läßt sich tatsächlich herstellen. WAGNER⁷⁶ setzte nach obigem Muster das Thioharnstoffderivat 53 mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und äquimolaren Mengen Methyljodid um und isolierte 54 in guter Ausbeute.



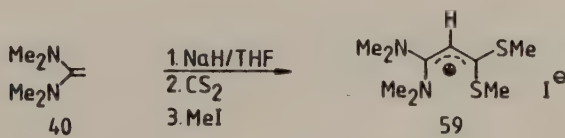
Mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat läßt sich daraus ohne Probleme das von den japanischen Autoren postulierte Salz 55 herstellen (^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten von 54 und 55 sind zu Vergleichszwecken mit in die Tabellen 2 und 3 aufgenommen). Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Daten von 54 mit denen von 55, so fällt in beiden Verbindungen ein Signal bei $\delta = 200$ auf, d.h. daß beide das Strukturelement des Dithiocarbaminsäuremethylesters (siehe Tabelle 3) enthalten. Die Alkylierung von 54 zu 55 ist also am "Thioharnstoffschwefel" eingetreten und nicht am "Dithiocarbaminsäure-Schwefel". Somit ist ausgeschlossen, daß bei der Umsetzung von 51 mit Schwefelkohlenstoff und Methyljodid das Salz 55 entsteht. Dies läßt sich auch chemisch beweisen: setzt man das Salz 52 mit Guanindinhydrochlorid 56 um, so isoliert man das Triazin 57 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 4). Die Reaktion von 55 mit 56 führt jedoch nicht zum beschriebenen Triazinthion 58⁷⁵, sondern es können nur Zersetzungsprodukte isoliert werden⁷⁶.



Das Signal der Protonen der Methylthiogruppe von 57 erscheint bei $\delta = 2,43$; dies ist typisch für methylthiosubstituierte Heteroaromaten^{79,80}.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 57 finden sich drei Signale im Bereich von $\delta = 150 - 180$, was für substituierte Triazine typisch ist und gut mit Inkrementberechnungen übereinstimmt⁷⁸. Zudem kann das Signal bei $\delta = 14$ wiederum nur einer Methylthiogruppe, niemals einer Methylaminogruppe zugeordnet werden.

Setzt man statt des Guanidinderivats 41 das Ketenaminal 40 in die beschriebene "Eintopfsynthese" ein, so isoliert man in einer Ausbeute von 80% das Salz 59 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 4).



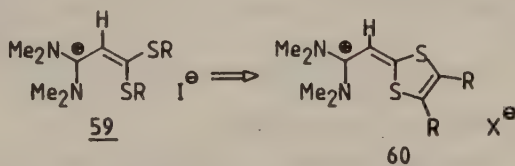
Das dem Salz 59 entsprechende Tetrafluoroborat wurde zu Beginn der eigenen Arbeiten von HARTKE⁸¹ durch Kondensation von 40 mit Trithiokohlensäuredimethylester und Alkylierung des gebildeten Dithioacrylsäureesters mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat mit einer Gesamtausbeute von 40% (bezogen auf Schwefelkohlenstoff) hergestellt.

Tabelle 4: Spektroskopische Daten von 57 und 59

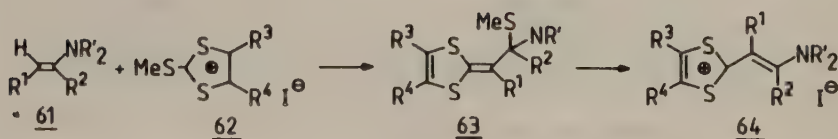
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>57</u>	2.43 s 3H SMe	3372	270 sh
	3.11 s 6H NMe_2	3308	237 (4.24)
	5.44 s,b 2H NH_2	1642	213 (4.21) (EtOH)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) δ [ppm]		
	174.25 s C-S	39.13 q	NMe_2
	158.11 s $\text{C-NMe}_2^{\text{a)}$	38.56 q	NMe_2
<u>59</u>	156.20 s $\text{C-NH}_2^{\text{a)}$	13.90 q	SMe
	2.55 s 3H SMe	1606	320 (4.06)
	2.62 s 3H SMe	1543	282 (4.03)
	3.24 s 12H NMe_2		248 (4.30)
	6.06 s 1H $\text{C}_2\text{-H}$		(CH_2Cl_2)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) δ [ppm]		
	166.26 s C-3	43.53 q	NMe_2
	161.08 s C-1	18.11 q	SMe
	107.83 d C-2	15.87 q	SMe
	a) Zuordnung nicht gesichert		

1.2.3 Allylkationsalze mit einem Dithiolrest

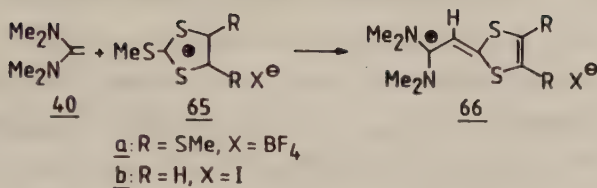
Wie in der Einleitung bereits kurz angedeutet, war es ein Syntheseeziel, elektronenreiche Allene bzw. deren Folgeprodukte herzustellen, die statt der S,S-Acetalgruppe einen Dithiolrest enthalten. Dazu war es notwendig, Salze des Typs 60 herzustellen.



FANGHÄNEL⁸² konnte bei der Umsetzung der Enamine 61 mit Dithioliumsalzen 62 in Gegenwart von Triethylamin aus dem Kondensationsprodukt 63 in einer Ausbeute von ca. 10% auch die Salze 64 gewinnen.



Erhitzt man das Ketenaminal 40 zuerst in Chloroform mit den Dithioliumsalzen 65, anschließend bis zur vollständigen Mercaptanabspaltung weiter ohne Lösungsmittel, so gelingt in guter bis mäßiger Ausbeute in einem Schritt die Herstellung der Salze 66 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 5).



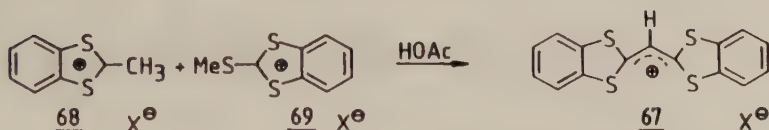
Ihre längstwelligen Absorptionsmaxima sind gegenüber denen von 59, den "offenen" Keten-S,S-Acetalen, um ca. 70 nm bathochrom verschoben. Dies beweist, daß die Doppelbindung im Dithiolring von 66 in den Chromophor einbezogen ist, wie dies nach quantenmechanischen Rechnungen von FABIAN und HARTMANN⁸³ auch zu erwarten ist.

Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 66a und 66b

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon)$
<u>66a</u>	2.45 s 6H SMe 3.15 s 12H NMe_2 5.95 s 1H $\text{C}_2\text{-H}$	3010 1594 1530 1084	394 (4.19) 282 (3.95) (CH_3CN)
<u>66b</u>	3.06 s 1H NMe_2 6.31 s 1H $\text{C}_2\text{-H}$ 7.18 s 2H olef. H	3035 1579	388 (4.28) 293 (3.75) 247 (4.20) (CH_3CN)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) $\delta[\text{ppm}]$			
<u>66a</u>	165.07 s C-3 162.17 s C-1 130.27 s C-4'/5' 128.36 s C-5'/4'	99.29 d C-2 41.89 q NCH_3 19.26 q SCH_3 19.08 q SCH_3	
<u>66b</u>	168.34 s C-3 165.74 s C-1 122.31 s C-5'/4'	121.67 d C-4'/5' 97.05 d C-2 42.95 q NCH_3	

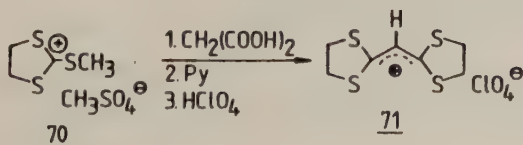
1.2.4 Allylkationssalze mit zwei Dithiolresten

Von WIZINGER⁸⁵ wurde 1959 ein Verfahren zur Herstellung neuartiger Cyaninfarbstoffe des Typs 67 ausgearbeitet. Er erhitzte dabei die 2-Methyldithioliumsalze 68 mit den 2-Methylthiodithioliumsalzen 69 kurz in Eisessig und konnte die Salze 67 in guten Ausbeuten isolieren.

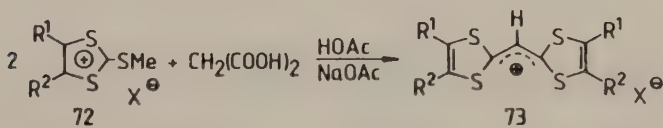


Analog dazu konnte LEAVER⁸⁶ statt der benzanellierten Verbindung auch den zu 67 analogen, 5-phenylsubstituierten Cyaninfarbstoff herstellen. Die Anwendungsbreite dieses Verfahrens blieb jedoch beschränkt, da die jeweiligen 2-Methyl-dithioliumsalze nur über mehrstufige, zum Teil aufwendige Synthesen zugänglich sind⁸⁴.

Ein von KENDALL⁸⁷ zur Herstellung von Benzthiazoliumcyaninen ausgearbeitetes Verfahren konnte WAGNER⁸⁸ erfolgreich auf das alkylierte Ethylentrithiocarbonat 70 übertragen. Er erhitzte 70 mit Malonsäure in Pyridin und konnte nach Zugabe von Perchlorsäure das Salz 71 isolieren.



Dieses Verfahren sollte sich auch auf die 2-Methylthiodithioliumsalze 72 übertragen lassen. Erhitzt man die Salze 72 mit Malonsäure in Eisessig unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat einige Stunden, so fallen nach dem Abkühlen in guten bis mäßigen Ausbeuten die tieffarbigen Cyaninsalze 73a-d an (spektroskopische Daten siehe Tabelle 6).



a: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{X} = \text{I}^-$

a: 73%

b: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{BF}_4^-$

b: 70%

c: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SMe}$, $\text{X} = \text{BF}_4^-$

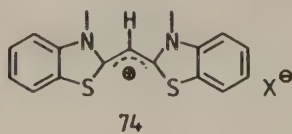
c: 60%

d: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{S-C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{BF}_4^-$

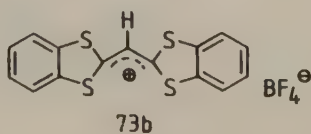
d: 85%

1.2.5 Elektronenspektren der Salze 73a-d

Die hergestellten Salze 73 sind den Monomethincyaninfarbstoffen⁸⁹ mit zwei Dithiolresten als Endgruppen zuzurechnen. Im Vergleich zu Cyaninfarbstoffen mit Benzthiazol-Endgruppen 74 sind die längstwelligsten Absorptionsmaxima der "Dithiol-Cyanine" generell bathochrom verschoben. Dieser Trend wird auch durch PPP-Rechnungen bestätigt⁸³.



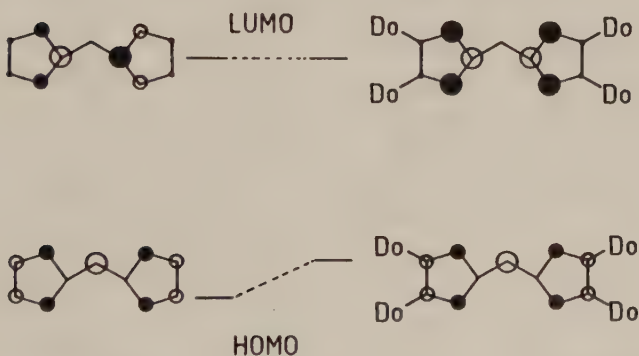
$\lambda_{\text{Max}} [\text{nm}]$ 424



501

Innerhalb der Reihe der Dithiol-cyanine 73 werden die längstwelligen Banden umso stärker bathochrom verschoben, je stärker die Donorreste im Dithiolring sind. So ist z.B. 73a in Lösung rot ($\lambda_{\text{max}} = 483 \text{ nm}$), während sich 73d mit tiefblauer Farbe löst ($\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$). Dies läßt sich gut mit Hilfe der Grenzorbitale (siehe Abbildung 1) erklären.

Abbildung 1: HMO Grenzorbitale der Dithiol-cyanine 73



Die Koeffizienten⁹⁰ an den Zentren C-4,5 sind im HOMO groß, im LUMO sehr klein. Donorreste an C-4,5 sollten daher das HOMO energetisch sehr viel stärker anheben als das LUMO. Daraus resultiert, daß ΔE in der Reihe 73a, 73b, 73c, 73d kleiner wird und somit das längstwellige Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Ein ähnlicher "Shift" von 40 nm zwischen 73c und 73d wurde auch an Dithiadiazaheptafulvalenen⁹¹ beobachtet.

Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 73a-d

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>73a</u>	8.15 s 4H Dithiol-H 8.60 s 1H $\text{C}_2\text{-H}$	3007 1522	483 (4.83) 248 (4.38) (CH_3CN)
<u>73b</u>	7.53 m 2H arom. H 8.13 m 2H arom. H 8.60 s 1H $\text{C}_2\text{-H}$	3049 1472 1084	501 (5.08) 358 (3.65) 262 (4.02) (CH_3CN)
<u>73c</u>	2.65 s 12H SMe 8.03 s 1H $\text{C}_2\text{-H}$	3052 1507 1084	548 (4.67) 390 sh(3.14) 335 (3.84) 245 (4.11) (CH_3CN)
<u>73d</u>	3.55 s 8H S- CH_2 8.40 s 1H $\text{C}_2\text{-H}$	3049 1505 1084	585 (4.68) 400 (3.76) 340 (4.10) 232 (4.47) (CH_3CN)

Tabelle 7: ^{13}C -NMR-Daten von 73a-c

Vbg.	^{13}C -NMR (d_6 -DMSO) δ [ppm]		
<u>73a</u>	173.65	s	C-1
	130.61	d	C-3'/4'
	107.25	d	C-2
<u>73b</u>	173.653	s	C-1
	137.15	s	C-ipso
	128.76	d	C-ortho
	124.85	d	C-meta
	109.56	d	C-2
<u>73c</u>	169.03	s	C-1
	137.86	s,b	C-4'/5'
	109.10	d	C-2
	19.14	q	S- <u>CH</u> ₃

1.3 Synthese neuer di- und tridonorsubstituierter Azole

1.3.1 Allgemeines

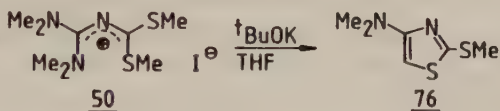
Wie bereits erwähnt, konnten GOMPPE und SCHNEIDER^{24,27} durch Deprotonierung von donorsubstituierten Allylkationsalzen ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung elektronenreicher Azole entwickeln. Ausgehend von den Allylsalzen 75 gelangt man dabei zu substituierten Thiazolen (Y=N, X=S), Imidazolen (Y=N, X=NMe), Thiophenen (Y=CH, X=S) und vereinzelt zu Pyrrolen (Y=CH, X=NMe); der Rest R kann dabei eine Dimethylaminogruppe und in vereinzelt Fällen auch ein tert.-Butylrest sein.



Über die unter 1.2.2 beschriebenen methylthiosubstituierten Allylsalze 50, 52 und 59 sollte auch die Einführung von Methylthiogruppen als Donoren in die Azole gelingen. Diese Azole sollten weniger elektronenreich sein als die entsprechenden bis(dimethylamino)-substituierten Azole und bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Oxidationsmitteln interessante Abstufungen in der Reaktivität ergeben.

1.3.2 Neue didonorsubstituierte Azole

Die Deprotonierung von 50 analog dem von SCHELBLE^{35a} ausgearbeiteten Verfahren (er verwendete statt Natriumamid in Ammoniak Kalium-tert.-butylalkoholat in Tetrahydrofuran) führt in einer Ausbeute von 82% zum Thiazol 76 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 8).



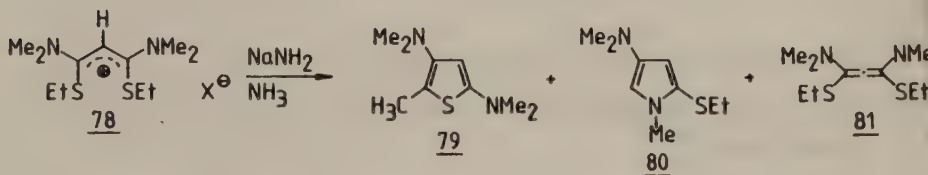
76 ist eine schwach gelbe Flüssigkeit, die sich an Luft rot färbt, unter Stickstoff aber wochenlang unzersetzt aufbewahrt werden kann.

Setzt man das Salz 52 ein, so resultiert nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 75% ein ca. 1:1-Gemisch aus 76 (Deprotonierung einer Methylthiogruppe an C-3) und der isomeren Verbindung 77 (Deprotonierung der C-1-Methylthiogruppe).



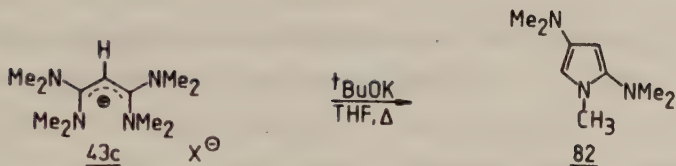
76 und 77 konnten destillativ nicht getrennt werden, die ^1H -NMR-Daten lassen sich aber eindeutig zuordnen, da das Spektrum von reinem 76 bekannt ist (^1H -NMR-Daten von 77 siehe Tabelle 8).

Die Deprotonierung von 2-Azaallylsalzen verläuft meist einheitlich. Im Gegensatz dazu findet man bei Deprotonierung von 2-unsubstituierten Allylkationsalzen häufig komplexe Reaktionsgemische. So erhielt SCHNEIDER²⁷ bei der Deprotonierung von 78 ein Gemisch aus dem Thiophen 79, dem Pyrrol 80 und dem Allen 81, das nicht zu trennen und deshalb für präparative Zwecke wertlos war.



Andererseits läßt sich aus 43c mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak in guten Ausbeuten einheitlich das Allen 15a herstellen. Offensichtlich hängt im Falle der 2-unsubstituierten Allylsalze die Reaktionsrichtung stark von kleinen Änderungen in der Reaktionsführung ab.

Setzt man 43c in siedendem Tetrahydrofuran mit Kalium-tert.-butylalkoholat um, so isoliert man nicht das Allen 15a, sondern in einer Ausbeute von 77% das Bis-dimethylaminopyrrol 82 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 8).



Das als hellgelbe Flüssigkeit anfallende 82 färbt sich nach einigen Tagen rot, selbst wenn es unter Reinstickstoff aufbewahrt wird.

Völlig analog läuft die Reaktion, wenn man statt 43c die zweifach methylthiosubstituierte Verbindung 83 mit Kalium-tert.-butylalkoholat deprotoniert. Dabei isoliert man in einer Ausbeute von 66% das Pyrrol 84 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 8).

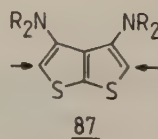
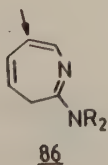
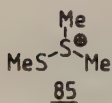


Es konnte trotz mehrfacher Destillation über Vigreux-Kolonnen ein nicht identifizierbares Nebenprodukt nicht abgetrennt werden, so daß die Werte der Elementaranalyse nicht befriedigend waren.

1.3.3 Neue tridonorsubstituierte Azole

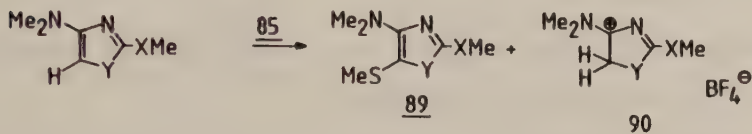
Um die hergestellten bzw. bekannten 2,4-didonorsubstituierten Azole einerseits noch elektronenreicher zu machen und andererseits an C-5 gegen mögliche Folgereaktionen bei Oxidation zu blockieren, wurde versucht, durch Substitution an C-5 einen weiteren Donor einzuführen.

Nachdem SCHELBLE^{35a} zeigen konnte, daß die elektronenreichen Azole leicht mit Elektrophilen unter Substitution an C-5 reagieren, sollte es auch möglich sein, sie zu sulfenylieren und damit gleichzeitig den zusätzlichen Donor einzuführen. Dazu bietet sich das Methylsulfonylchlorid⁹² bzw. dessen besser handhabbares Syntheseäquivalent, das Dimethyl-methylthio-sulfonium-tetrafluoroborat 85⁹³ an.



Die Verwendung von 85 hat sich bereits bei der Übertragung einer Methylthiogruppe auf die elektronenreichen Heterocyclen 86⁹¹ und 87⁹⁴ bestens bewährt. Auch N,N-Dimethylanilin, das in seiner Reaktivität mit den elektronenreichen Azolen vergleichbar ist^{35b}, wurde mit 85 sulfenyliert⁹⁵.

Setzt man die Azole 25, 76 bzw. 88 im Molverhältnis 2:1 mit 85 in Methylenchlorid um, so lassen sich in Ausbeuten von 70-85% (bezogen auf 85) die tridonorsubstituierten Azole 89 isolieren (spektroskopische Daten siehe Tabelle 9).



88: Y = S, X = NMe

a: Y = S, X = NMe

76: Y = S, X = S

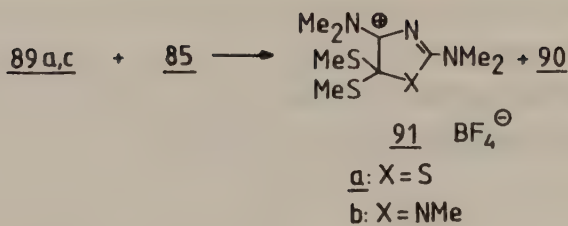
b: Y = S, X = S

25: Y = NMe, X = NMe

c: Y = NMe, X = NMe

Daneben findet man noch die jeweiligen protonierten Azole 90. Ein Äquivalent des Azols wird also sulfenyliert, das andere wirkt als Base. Bei Zusatz von Fremdbasen lassen sich neben Zersetzungsprodukten nur Spuren der Azole 89 isolieren. Die Azole 89 sind hellgelbe Flüssigkeiten, die sich leichter zersetzen als ihre entsprechenden Ausgangsazole und die sich bereits beim Destillieren verfärben. Vermutlich weichen deshalb die C-Werte der Elementaranalysen um 0,6 - 1,3% von den berechneten Werten ab.

Setzt man 88 mit 85 im Molverhältnis 1:1 um, so isoliert man nicht 89, sondern die zweifach sulfenylierten Produkte 91. Daneben findet man wieder die Salze 90, die sich wegen ihrer besseren Löslichkeit in Methylenchlorid leicht abtrennen lassen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 9).



Die Salze 91 sind auch aus den Azolen 89 durch Umsetzen mit äquimolaren Mengen 85 zugänglich.

Die Einführung von zwei Methylthiogruppen in 91 führt zu einer deutlichen Aufspaltung der Signale der Protonen der Dimethylaminogruppen, wie dies auch für die protonierten Azole 90 bereits festgestellt wurde^{35a}.

Derartige Zweifachsulfonylierungen wurden auch schon an elektronenreichen Pyrazolen 92⁹⁶ - dort überwiegt die Zweifachsulfonylierung, aber auch das monosubstituierte Produkt ist zu fassen - und Benzodiazepinen 93⁹¹, wobei nur das zweifachsubstituierte Produkt auftritt, beobachtet.

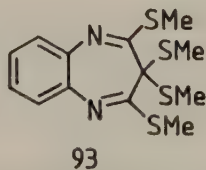
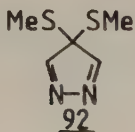


Tabelle 8: Spektroskopische Daten von 76, 77, 82, 84

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>76</u>	2.62 s 3H SMe 2.95 s 6H NMe_2 5.52 s 1H $\text{C}_5\text{-H}$	3105 2950 1530	284 (3.69) 328 sh (CHCl_3)
<u>77</u>	2.44 s 3H SMe 3.05 s 6H NMe_2 5.98 s 1H $\text{C}_5\text{-H}$		
<u>82</u>	2.56 s 6H NMe_2 2.60 s 6H NMe_2 3.35 s 3H NMe_2 5.28 d; $J=2.2\text{Hz}$; 1H $\text{C}_3\text{-H}$ 5.64 d; $J=2.2\text{Hz}$; 1H $\text{C}_5\text{-H}$	2995 1645 1577	317 (3.72) (CHCl_3)
<u>84</u>	2.20 s 3H SMe 2.63 s 6H NMe_2 3.58 s 3H NMe 5.95 d; $J=2\text{Hz}$; 1H $\text{C}_3\text{-H}$ 6.12 d; $J=2\text{Hz}$; 1H $\text{C}_5\text{-H}$	2978 1621 1601 1569	277 (3.77) 335 sh (CH_2Cl_2)

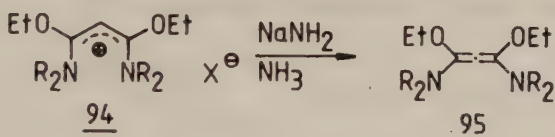
Tabelle 9: Spektroskopische Daten von 89a-c, 91a,b

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR(Film) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>89a</u>	2.20 s 3H SMe 2.98 s 6H NMe ₂ 3.12 s 6H NMe ₂	2910 2810 1520- 1560	360 sh 308 (3.68) 238 (4.16) (CH ₃ CN)
<u>89b</u>	2.28 s 3H C ₅ -SMe 2.58 s 3H C ₂ -SMe 3.15 s 6H NMe ₂	2910 2860 1530	330 (3.07) 250 (3.39) (CH ₃ CN)
<u>89c</u>	2.13 s 3H C ₅ -SMe 2.75 s 6H NMe ₂ 2.99 s 6H NMe ₂ 3.41 s 3H NMe	2915 2865 1545	325 (3.78) 243 (4.23) (CH ₃ CN)
<u>91a</u>	2.38 s 6H SMe 3.30 s 3H NMe ₂ 3.47 s 3H NMe ₂ 3.50 s 3H NMe ₂ 3.77 s 3H NMe ₂	2920 1640 1585 1055	283 (4.31) 258 (4.09) (CH ₂ Cl ₂)
<u>91b</u>	1.97 s 6H SMe 3.38 s 6H NMe ₂ 3.45 s 6H NMe ₂ 3.63 s 3H NMe	1655 1610 1055	260 (4.27) (CH ₂ Cl ₂)

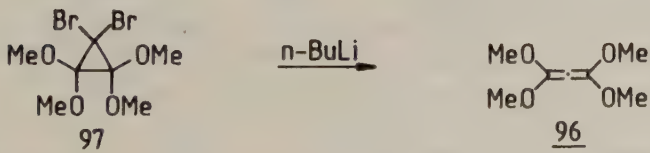
1.4 Synthese neuer tetradonorsubstituierter Allene

1.4.1 Allgemeines

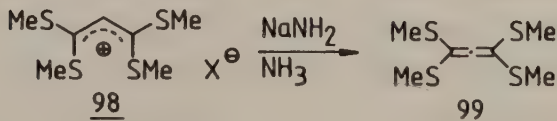
Die Deprotonierung des Cyaninsalzes 43c mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak stellt, wie eingangs erwähnt, eine einfache und ergiebige Synthese für das Tetrakis-dimethylamino-allen 15a²³ dar. Geht man von den ethoxysubstituierten Salzen 94 aus, so erhält man die Bis-dialkylamino-1,3-diethoxy-allene 95^{23,97}, die in ihrer Reaktivität zwischen den Tetraamino- und den Tetraalkoxyallenen liegen sollten und die in einer neueren Arbeit⁹⁷ zu Umallenierungen verwendet wurden.



Das Tetramethoxyallen 96⁹⁸ ist aus 97, dem Dibromcarbenaddukt an Tetramethoxyethylen, durch Umsetzen mit Butyllithium zugänglich.



Durch Deprotonierung des methylthiosubstituierten Salzes 98 mit Natriumamid erhält man das Tetrakis-methylthio-allen 99⁷⁴, das auch aus 3-Methylthio-2-propin, Dimethyldisulfid und Natriumamid in flüssigem Ammoniak zugänglich ist⁹⁹.



Bei Raumtemperatur läßt sich nach 24 Stunden neben Zersetzungsprodukten das Dimere nachweisen. Das Tetrakis-tert.-butyl-Derivat von 99 ist ebenfalls bekannt¹⁰⁰.

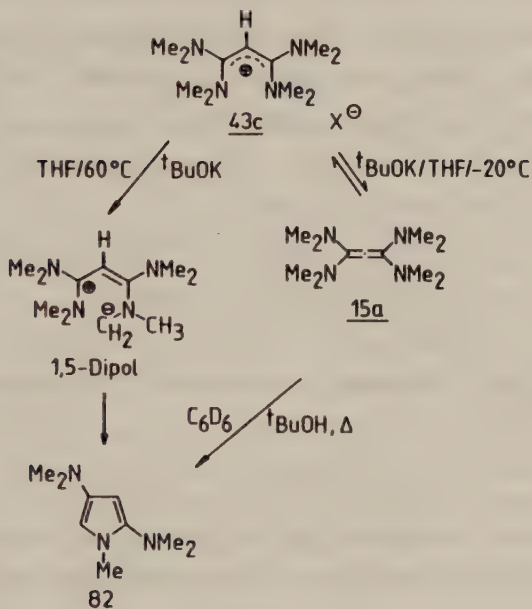
1.4.2 Herstellung der Allene

1.4.2.1 Zur Deprotonierung des Salzes 43c

Deprotoniert man 43c mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei -33°C, so erhält man das Allen 15a in einer Ausbeute von 70%²³.

Wie unter 1.3.2 ausgeführt, liefert die Deprotonierung von 43c mit Kalium-tert.-butylalkoholat in Tetrahydrofuran bei 60°C in einer Ausbeute von 77% das Pyrrol 82. Führt man die Umsetzung nicht bei 60°C durch, sondern bei -20°C, so läßt sich nach Abtrennen der unlöslichen Anteile, Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und Destillieren des Rückstands im

Hochvakuum überraschenderweise das Allen 15a in einer Ausbeute von 50% isolieren.



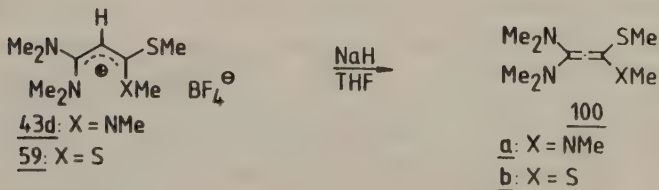
Daraus muß man schließen, daß unter kinetischer Reaktionskontrolle bevorzugt die Deprotonierung an C-2 stattfindet und sich das Allen 15a bildet, wohingegen unter thermodynamischer Kontrolle der 1,5-Dipol entsteht, der nach Cyclisierung und Aromatisierung unter Aminabspaltung irreversibel das Pyrrol 82 liefert. Einen weiteren Beleg für diese Vermutung liefert der folgende ^1H -NMR-Versuch. Versetzt man eine Lösung von 15a in absolutem Benzol mit einem Überschuß an absolutem tert.-Butyl-

alkohol und erhitzt eine Stunde lang auf 60°C, so ist danach das Signal der Protonen der Dimethylaminogruppen des Allens 15a praktisch verschwunden. Dafür treten neben denen von undefinierbaren Nebenprodukten die Signale des Pyrrols 82 auf. Daraus folgt, daß 15a durch den zugefügten Alkohol protoniert wird - was umgekehrt bedeutet, daß die Deprotonierung von 43c durch Alkoholat reversibel sein muß - und das dabei entstandene Alkoholation dann den Dipol liefert, aus dem letztlich das Pyrrol entsteht.

1.4.2.2 Methylthiosubstituierte Allene

Nachdem die tetraamino- bzw. die tetrakismethylthio-substituierten Allene bekannt waren, sollte versucht werden, gemischt substituierte Allene herzustellen.

Dazu wurden die Salze 43d und 59 mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran erhitzt; man isolierte nach der üblichen Aufarbeitung die Allene 100a und 100b in 78 bzw. 91% Ausbeute als hellgelbe Öle (spektroskopische Daten siehe Tabelle 13).

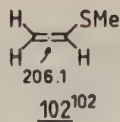
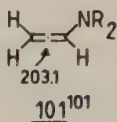


Die neuen Allene scheinen nicht ganz so reaktiv zu sein wie das Tetraaminoallen 15a, das an Luft raucht. Bei 7°C sind die Verbindungen wochenlang haltbar, ohne daß im ^1H -NMR-Spektrum dimere Produkte nachgewiesen werden können. Die für Allene typische Bande im IR-Spektrum⁷⁷ taucht für 100a bei 1880 cm^{-1} und für 100b bei 1890 cm^{-1} auf und liegt damit in dem Bereich, der auch bei den symmetrischen Allenen 15a²⁶ und 99⁷⁴ gefunden wurde.

1.4.2.3 Diskussion der ^{13}C -NMR-Daten von 15a, 100a und 100b

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie liefert gute Aussagen über die Ladungsverteilung in Systemen mit ähnlichem Substitutionsmuster⁷⁸.

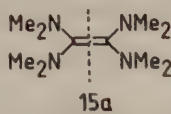
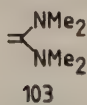
Bei Allenen findet man das Signal des mittleren, sp-hybridisierten C-Atoms gewöhnlich bei ca. $\delta = 200$. Das gilt auch noch für monodonorsubstituierte Allene, wie die Beispiele 101 und 102 zeigen. Die Signallagen lassen sich häufig recht gut mit Hilfe von Inkrementberechnungen abschätzen.



Völlig anders liegen die Verhältnisse, wenn man zu tetradonor-substituierten Allenen, wie z.B. 15a, übergeht. So erscheint das Signal des mittleren C-Atoms von 15a bei $\delta = 142,7$ ^{78,103}.

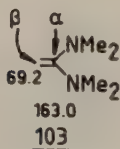
Diese drastischen Abweichungen (ca. $\Delta\delta = 60$ gegenüber 101) lassen sich naturgemäß nicht mehr mit einfachen Inkrementberechnungen erfassen. So war die Inkrementberechnung beim Versuch, die ^{13}C -NMR-Daten von 100a und 100b zuzuordnen, wenig hilfreich. Deshalb wurde nach einem anderen einfachen Modell als Hilfe für die Zuordnung gesucht.

Formal ist das Allen 15a ein "doppeltes" Ketenaminal 103; folglich sollten Änderungen im Substitutionsmuster in beiden Verbindungen dieselben Auswirkungen auf die Lage der Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum haben.

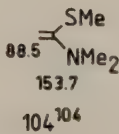


Ersetzt man in 103 eine Dimethylaminogruppe durch einen Methylthioest, so gelangt man zum Keten-S,N-Acetal 104.

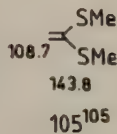
Tabelle 10: ^{13}C -NMR-Daten von 103, 104 und 105



$\hat{=}$ Standard



$\Delta\delta_\alpha = -9.3$
 $\Delta\delta_\beta = +19.5$



-19.4
+39.7

$$\Delta\delta_\alpha = \delta_\alpha(104) - \delta_\alpha(103) \text{ bzw. } \Delta\delta_\beta = \delta_\beta(104) - \delta_\beta(103)$$

Durch den schwächeren Donorrest verringert sich die Elektrodendichte am β -C und das Signal des β -C-Atoms erscheint bei deutlich tieferem Feld. Hinsichtlich des α -C-Atoms sind die Verhältnisse genau umgekehrt (vgl. Tabelle 10).

Völlig analog ist die Situation beim Übergang von 103 zum Keten-S,S-Acetal 105, bei dem beide Aminogruppen durch Schwefeldonoren ersetzt sind (^{13}C -NMR-Daten von 104 und 105 siehe Tabelle 11). Nimmt man das Ketenaminal 103 als Bezugspunkt, so läßt sich die Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale als Folge der Änderungen der Substituenten auch quantitativ erfassen. In Tabelle 10 sind die $\Delta\delta\alpha$ - bzw. $\Delta\delta\beta$ -Werte von 104 und 105 bezogen auf 103 als Bezugspunkt eingetragen. Diese Kenntnis sollte sich auf die Allene 100a und 100b übertragen lassen, bei denen ausgehend von 15a eine bzw. zwei Dimethylamino-gruppen durch Methylthioester ersetzt sind. Nimmt man wieder den tetraaminosubstituierten Vertreter, also 15a, als Bezugspunkt so lassen sich mit Hilfe der $\Delta\delta\alpha$ - und $\Delta\delta\beta$ -Werte aus Tabelle 10 die zu erwartenden Werte der ^{13}C -Werte berechnen und mit den tatsächlich gemessenen vergleichen. Die so gewonnenen Daten sind in Tabelle 12 aufgeführt (um das Modell zu überprüfen, wurden auch die Werte für die Allene 106¹⁰⁰ und 96⁷⁸ mitaufgenommen). Es fällt auf, daß die berechneten Werte für β -C auch quantitativ recht gut mit den gemessenen übereinstimmen, daß die für α -C sich aber nur als qualitativ richtig herausstellen.

Durch zunehmenden Ersatz von Dimethylaminoresten durch Methylthiogruppen wandert das Signal vom β -C in der Reihe 15a, 100a, 100b zu immer tieferem Feld, d.h. die Abschirmung des β -C-Kohlenstoffs nimmt immer mehr ab. Dies steht auch im Einklang mit den nach MNDO¹⁰⁶ berechneten Ladungsdichten, die in Tabelle 11 zusammengestellt sind.

Tabelle 11: Gesamtladungen von 15a, 100a, 100b, 103, 104 und 105 (MNDO)

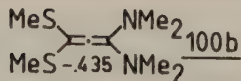
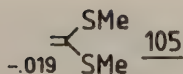
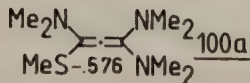
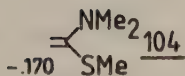
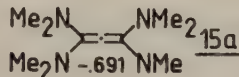
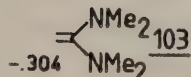
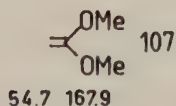
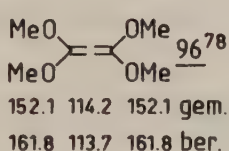
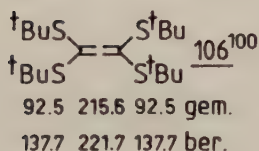
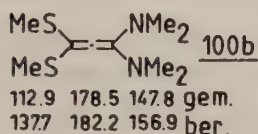
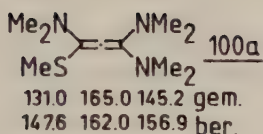
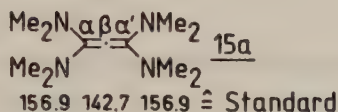


Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Daten von 15a, 100a, 100b, 106 und 96



Die bei 96 verwendeten $\Delta\delta\alpha$ - bzw. $\Delta\delta\beta$ -Werte entsprechen dem jeweiligen Unterschied in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 103 und dem Keten-0,0-acetal 107⁷⁸.

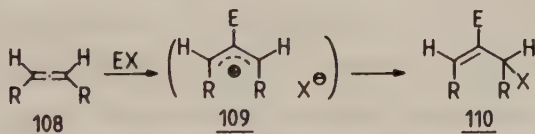
Tabelle 13: Spektroskopische Daten von 100a, 100b, 104, 105

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon)$
<u>100a</u>	1.94 s 3H 2.38 s 12H $\text{C}_1\text{-NMe}_2$ 2.61 s 6H $\text{C}_3\text{-NMe}_2$	2981 2943 2824 1880	288 (3.99) 349 sh (Toluol)
<u>100b</u>	2.05 s 6H SMe 2.32 s 12H NMe_2	2982 294 2862 1890	292 (3.96) 384 sh (Toluol)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}]$		
<u>100a</u>	165.01 s C-2 145.18 s C-1 131.03 s C-3	42.62 q 41.59 q 16.24 q	C-2-N- $\underline{\text{CH}_3}$ C-1- $\underline{\text{CH}_3}$ S- $\underline{\text{CH}_3}$
<u>100b</u>	178.46 s C-2 147.84 s C-3 112.95 s C-3	41.25 q 17.14 q	N- $\underline{\text{CH}_3}$ S- $\underline{\text{CH}_3}$
<u>104</u>	153.69 s C- α 88.47 d C- β	40.98 q 15.90 q	N- $\underline{\text{CH}_3}$ S- $\underline{\text{CH}_3}$
<u>105</u>	43.75 s C- α 108.68 d C- β	16.75 q	S- $\underline{\text{CH}_3}$

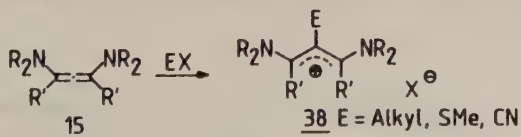
2 Reaktionen elektronenreicher Allene

2.1 Allgemeines

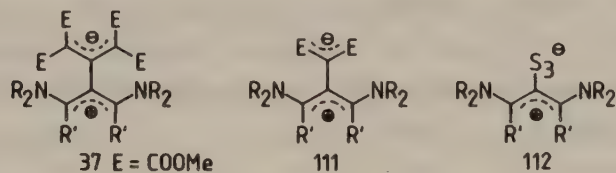
Allene gehen leicht Additionen nach einem Radikalkettenmechanismus ein. Dabei hängt die Selektivität (Reaktion am terminalen bzw. am mittleren C-Atom) hauptsächlich von der Natur des eingesetzten Radikals ab. Es hat sich herausgestellt, daß "Hetero-Radikale" am zentralen C-Atom angreifen, während "C-Radikale" bevorzugt am terminalen Kohlenstoff reagieren¹⁰⁷. Die Umsetzung der Allene 108 mit Elektrophilen (EX) führt über die Allylkationen 109 letztlich zu den Additionsprodukten 110^{108,109}.



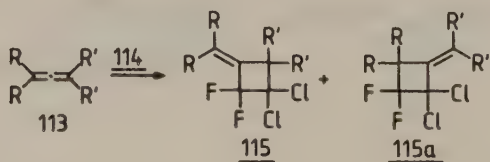
Im Gegensatz dazu bleibt die Reaktion bei der Umsetzung elektronenreicher Allene (z.B. 15a, 15b) mit Elektrophilen auf der Stufe der donorsubstituierten Allylkationsalze 38 stehen.



Dadurch sind 2-donor- bzw. 2-akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze vom Typ 38 zugänglich²⁷. Umsetzen von 15 mit "neutralen" Elektrophilen führt, wie eingangs erwähnt, zu dipolaren Y-förmigen π -Systemen wie z.B. 37²⁵, 111^{35a} oder 112²⁵. Der Dipol 111 ist ein stabiles Kohlenstoffanalogon des instabilen Oxyallylkations, das als Zwischenstufe bei (4+3)-Cycloadditionen - z.B. bei der Synthese von Tropanalkaloiden - eine große Rolle spielt^{110,111}.

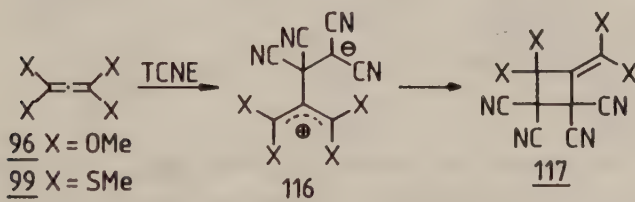


Weitere wichtige Reaktionsmöglichkeiten der Allene sind Cycloadditionen. Aus der Vielfalt der durchgeführten Reaktionen - Reaktionen mit Carbenen, (2+2)-Cycloadditionen mit Alkenen, Allenen (Cyclodimerisierung) und Ketenen, sowie (4+2)-Cycloadditionen mit Dienen - erlangten vor allem die (2+2)-Cycloadditionen, besonders in mechanistischer Hinsicht, Bedeutung. Bei der Umsetzung substituierter Allene mit Dichlor-difluorethylen (114) erhielt man aufgrund der Stereoselektivität sowie der relativen Reaktivitäten Belege für einen zweistufigen Mechanismus mit einer Diradikalzwischenstufe^{112,113}.



Auch für die thermische Cyclodimerisierung von Alkylallenen konnte aus der Produktverteilung der entstehenden 1,2-Dialkylidencyclobutane ein zweistufiger Weg über eine Diradikalzwischenstufe nachgewiesen werden¹¹⁴. Bei der Umsetzung von Allenen mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI) konnte u.a. durch die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Polarität des Lösungsmittels auf eine dipolare Zwischenstufe geschlossen werden^{115,116}.

Elektronenreiche Allene, wie 96 oder 99, reagieren mit Tetracyanethylen (TCNE) zu den Cycloaddukten 117.

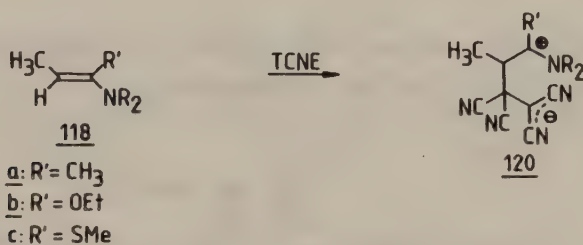


Für Tetramethoxyallen (96) wurde dabei in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der dipolaren Form 116a und dem Cycloaddukt 117a beobachtet⁹⁸; beim Tetramethylthioallen (99) konnte nur das Cycloaddukt nachgewiesen werden^{26,117}.

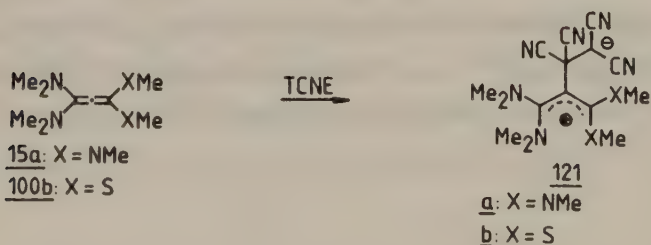
2.2 Stabile Dipole

2.2.1 Dipole mit TCNE (119)

Aus den Enaminen 118a, Keten-O,N-acetalen 118b bzw. Keten-S,N-acetalen 118c lassen sich mit TCNE Dipole des Typs 120 als stabile, kristallisierte Verbindungen herstellen¹¹⁸.



Läßt man analog die Allene 15a bzw. 100b in Acetonitril bei -20°C mit TCNE reagieren, so entstehen prächtig rote Lösungen, aus denen sich die Dipole 121 ausfällen lassen.

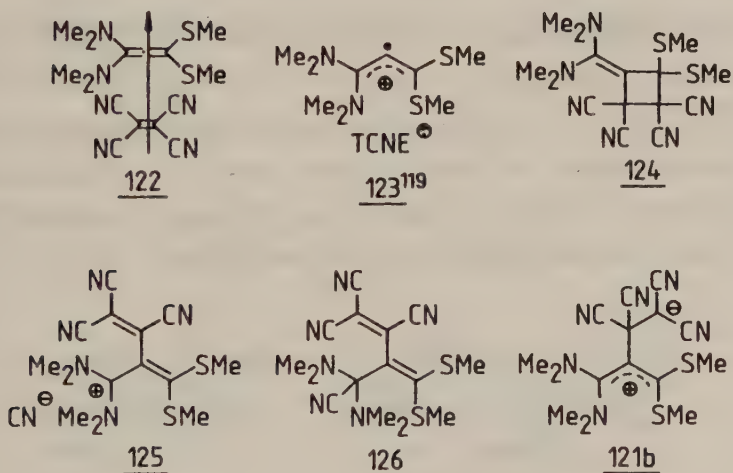


Der Dipol 121a fiel immer nur stark verunreinigt als Öl an, so daß die erhaltenen Daten nur beschränkt aussagefähig sind.

121b kristallisiert in Form rotvioletter Flitter und konnte gut gereinigt werden. Die Diskussion der spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 14) wird deshalb exemplarisch am Beispiel des Dipols 121b vorgenommen.

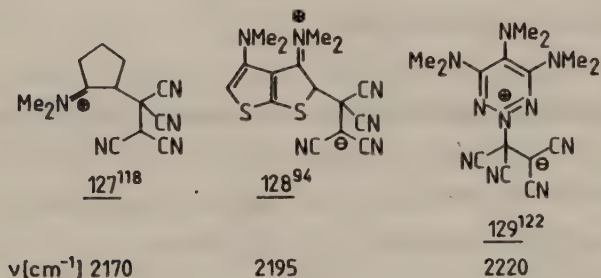
2.2.1.1 Diskussion der spektroskopischen Daten von 121b

Das Produkt der Umsetzung von 100b mit TCNE könnte außer 121b noch folgende Strukturen (122-126) haben:

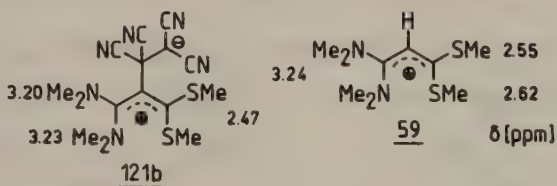


Das IR-Spektrum weist eine scharfe Bande bei 2193 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2175 cm^{-1} auf, was mit der dipolaren Struktur 121b, aber auch mit den "Tricyanvinylstrukturen" 125 und 126 vereinbar ist (122 - 124 sind damit auszuschließen).

Nachstehend sind einige mit 121b vergleichbare Dipole 127 - 129 mit ihren CN-Banden aufgeführt.



Im ^1H -NMR-Spektrum von 121b findet man drei scharfe Signale bei $\delta = 2,47$ (S-Methyl) und bei $\delta = 3,20$ bzw. $3,23$ (N-Methyl), die damit sehr ähnlich den chemischen Verschiebungen der Protonensignale der Dimethylamino- bzw. Methylthiogruppen des zugrunde liegenden Cyaninsystems 59 sind. Aufgrund dieser Befunde ist die Struktur 126 auszuschließen.



Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 121b findet man sieben Signale für quartäre C-Atome, so wie man es aufgrund der Symmetrie bei 121b auch erwartet. Für 125 würde man mindestens acht Signale erwarten. Zudem müßte sich in 125 das Cyanid-Anion gegen andere Anionen (z.B. Tetrafluoroborat) austauschen lassen, was nicht beobachtet werden konnte; damit ist auch Struktur 125 auszuschließen.

Das in Abb. 2 dargestellte Elektronenspektrum von 121b in Chlorbenzol zeigt ein längstwelliges, konzentrationsunabhängiges Absorptionsmaximum bei 470 nm. In polareren Lösungsmitteln ist das längstwellige Absorptionsmaximum hypsochrom verschoben, man findet also negative Solvatochromie, was nach FÖRSTER¹²³ für Verbindungen mit polarem Grundzustand - wie im Dipol 121b - auch zu erwarten ist.

Auffallend bei den Dipolen 121 ist ihre tiefe Farbe, die nur von einem intramolekularen Charge-Transfer herrühren kann. Das längstwellige Absorptionsmaximum ist für eine CT-Bande außergewöhnlich scharf und hat einen hohen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 12.500$).

Abb. 2: Elektronenspektrum von 121b

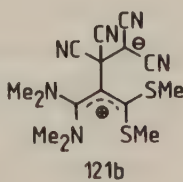
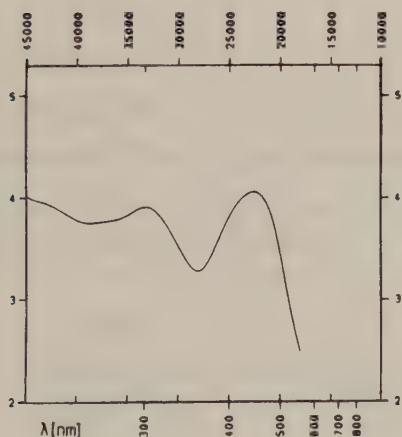
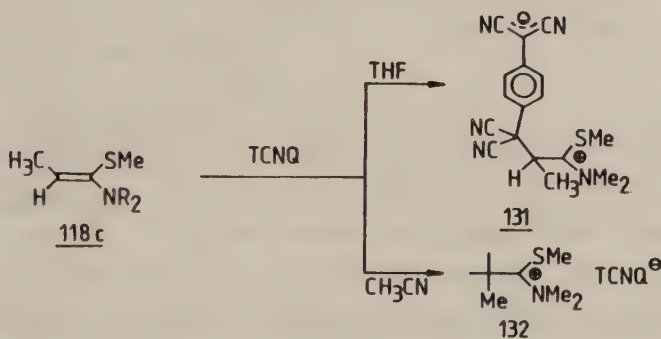


Tabelle 14: Spektroskopische Daten von 121a und 121b

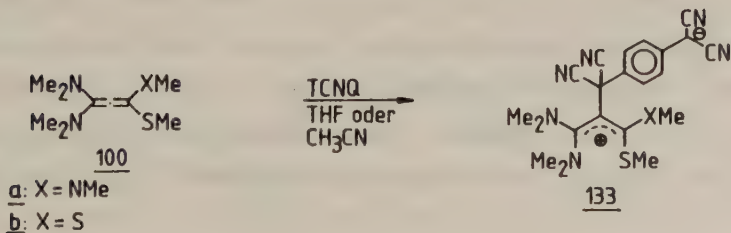
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>121a</u>	2.95 s alle H	2201 1610	541 (3.73) 408 (3.97) 385 (4.00) 314 (4.06) (CH_3CN)
<u>121b</u>	2.47 s 6H SMe 3.20 s 6H NMe_2 3.23 s 6H NMe_2	2193 2175 1603	470 (4.12) 302 (4.00) (Ph-Cl) 461 (4.10) 300 (3.97) 268 (3.84) (CH_2Cl_2) 442 (4.06) 300 (3.92) (MeOH)
	$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{d}_6\text{-DMSO}$)	δ [ppm]	
	165.98 s C-1'	53.13	s ^{a)} C-2
	130.06 s C-1-CN	49.37	s ^{a)} C-1
	117.58 s C-3'	42.98	q NCH_3
	113.58 s C-2-CN	42.25	q NCH_3
	99.23 s C-2'	17.99	q S- CH_3
	a) Zuordnung nicht gesichert		

2.2.2 Dipole mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ)

Über 1,8-Dipole mit TCNQ ist wenig bekannt. Müller¹¹⁸ konnte bei der Umsetzung des Keten-S,N-acetals 118c mit TCNQ 130, je nach Lösungsmittel, den gelben Dipol 131 bzw. das blaue Radikalsalz 132 - dessen Strukturaufklärung Bacher¹²⁴ gelang - isolieren.



Setzt man die Allene 100 in siedendem Tetrahydrofuran oder Acetonitril mit 130 um, so kristallisieren nach Abkühlen der grünen Reaktionslösung die gelben Dipole 133 aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 15).



Die längstwellige Bande in den Elektronenspektren der Dipole 133 und 134 ist mit kleinen Abweichungen mit den Cyaninbanden der zugrundeliegenden Salze identisch. Eine längerwellige CT-Bande ist nicht zu beobachten, woraus folgt, daß es hier nicht zu einer Wechselwirkung der getrennten Ladungszentren, also zum intramolekularen Charge-Transfer, kommt, wie dies für die Dipole 121 beobachtet wurde.

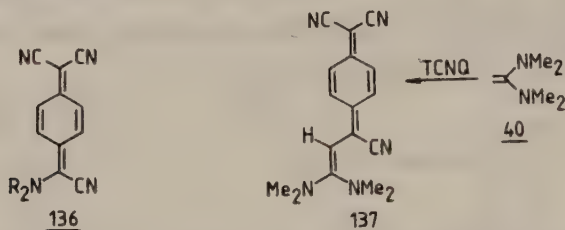
2.2.2.2 Zur Struktur von 135

Der Strukturvorschlag von 135 stützt sich hauptsächlich auf das IR- und das Elektronenspektrum. Da 135 sich nicht umkristallisieren ließ und zudem zersetzlich ist, konnten keine befriedigenden Werte der Elementaranalyse erzielt werden. Außerdem gelang es nicht, brauchbare NMR-Spektren aufzunehmen.

Im IR-Spektrum findet man die für eine konjugierte, partiell negative Ladung tragende Nitrilgruppe typischen Banden¹²⁵ bei 2170 und 2126 cm^{-1} .

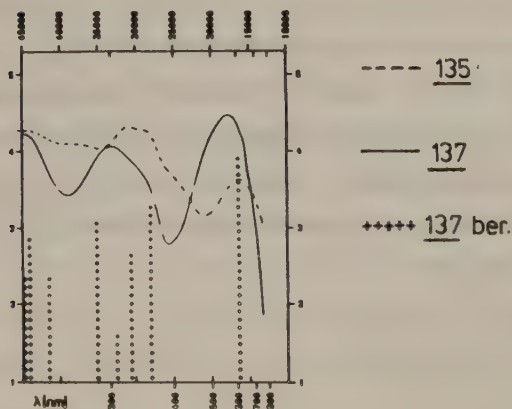
Am Elektronenspektrum fällt das breite, längstwellige Absorptionsmaximum bei 612 nm mit einem Ausläufer bis 760 nm auf; daraus kann das Vorliegen eines TCNQ-Radikalanions ausgeschlossen werden, da dieses ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei 845 nm aufweist. Vielmehr erinnert die Farbe von 135 an die des aminosubstituierten TCNQ-Derivats 136¹²⁵.

Die für 135 vorgeschlagene Struktur enthält als Teilstruktur das unbekannte, zu 136 vinyloge TCNQ-Derivat 137. Dieses wurde zu Vergleichszwecken aus dem Ketenaminal 40 und TCNQ durch Erhitzen in Acetonitril hergestellt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 15).



Die Verbindung 137 konnte eindeutig charakterisiert werden. Aus der Elementaranalyse geht hervor, daß ein 1:1-Addukt vorliegt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geben die Protonen des Chinonteils Anlaß zu einem AA'BB'-System; weiterhin findet man ein Signal bei $\delta = 7,00$, das dem Enaminproton zuzuordnen ist. In Abbildung 3 sind die Elektronenspektren von 137 und 135 einander gegenübergestellt.

Abbildung 3: Elektronenspektren von 135 und 137



Vergleicht man das gemessene Elektronenspektrum von 137 mit dem nach einem PPP-Verfahren¹³³ berechneten, so stellt man gute Übereinstimmung fest. Die bei 585 nm liegende längstwellige Absorptionsbande ist für akzeptorsubstituierte Mero-cyanine typisch⁸⁹.

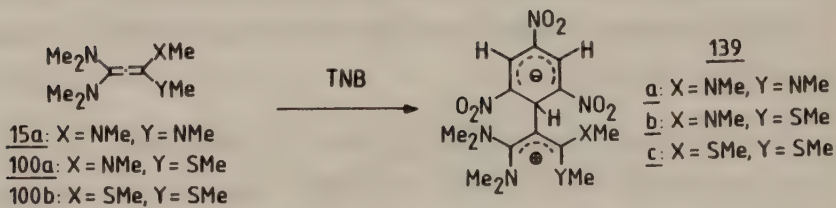
Die Elektronenspektren von 137 und 135 (vgl. Abb. 3) zeigen in weiten Bereichen große Ähnlichkeit, was als weiterer Beleg für die vorgeschlagene Struktur 135 dienen mag. Möglicherweise entsteht 135 durch Ablösen eines Cyanidions aus dem Dipol 134 und Wiederanlagerung am dadurch entstehenden Cyanin-system. Dagegen spricht allerdings, daß sich der einmal gebildete Dipol 134 nicht in das blaue Produkt 135 umwandeln ließ.

2.2.3 Dipole mit 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB)

Trinitrobenzol bildet mit elektronenreichen Aromaten wie z.B. Aminobenzolen tieffarbige Charge-Transfer-Komplexe, die nur in Lösung stabil sind^{126,127}. Dagegen konnte der Charge-Transfer-Komplex aus Tetrakis-dimethylaminoethylen und Trinitrobenzol in Form sehr luftempfindlicher roter Kristalle isoliert werden¹²⁸. Auf die Verwandtschaft zwischen den elektronenreichen Allenen 15a und 100 und Tetrakis-dimethylaminoethylen bezüglich ihres Elektronenreichtums wurde in der Einleitung bereits hingewiesen.

Setzt man die Allene 15a, 100a bzw. 100b in Tetrahydrofuran mit Trinitrobenzol 138 um, so isoliert man als prächtig

rotviolette Nadeln die Dipole 139 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 16).



Daß es sich bei 139 nicht um Charge-Transfer-Komplexe, sondern um zwitterionische Meisenheimer-Komplexe handelt, geht eindeutig aus den spektroskopischen Daten hervor.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man bei $\delta = 5,25 - 6,73$ bzw. $\delta = 8,13 - 8,25$ jeweils zwei Signale im Verhältnis 1:2, die den Protonen des Trinitrophenylrestes zuzuordnen sind und in einem Bereich liegen, der für Meisenheimer-Komplexe typisch ist¹²⁹.

In den Elektronenspektren der Dipole 139 findet man die längstwelligen Absorptionsmaxima bei ca. 575 nm und damit ebenfalls in einem Bereich, der für Meisenheimer-Komplexe typisch ist^{129,130}; außerdem liegen die Extinktionskoeffizienten bei ca. $\lg \epsilon = 4,10$ (für den CT-Komplex aus TDAE und TNB wurden 2,32 gemessen) und sind konzentrationsunabhängig, sodaß das Vorliegen eines CT-Komplexes auszuschließen ist. Meisenheimer-Komplexe sind als Modelle für die nukleophile aromatische Substitution Gegenstand aktueller Forschung; darauf soll in einem späteren Kapitel ausführlich eingegangen werden.

Tabelle 15: Spektroskopische Daten von 133a, 133b, 134
und 135

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>133a</u>	2.36 s 3H SMe 2.90 s 12H NMe ₂ 3.03 s 6H NMe ₂ 6.75 d; J=8Hz; 2H arom. H 7.05 d; J=8Hz; 2H arom. H	2170 2126	333 (4.45) 280 sh 208 (4.22) (CH ₃ CN)
<u>133b</u>	2.61 s 3H SMe 2.63 s 3H SMe 2.80 s 6H NMe ₂ 3.00 s 6H NMe ₂ 6.81 d; J=8Hz; 2H arom. H 7.03 d; J=8Hz; 2H arom. H	2172 2128 1617	338 (4.59) 220 (4.39) (CH ₃ CN)
<u>134</u>	2.93 s 6H NMe ₂ 2.95 s 3H NMe ₂ 3.03 s 3H NMe ₂ 6.65 d; J=8Hz; 2H arom. H 6.95 d; J=8Hz; 2H arom. H	2172 2113 1656 1610	318 (4.50) 252 (4.33) 227 (4.34) (CH ₃ CN)
<u>135</u>	2.83 s 24H NMe ₂ 6.76 mc 2H arom. H 7.10 mc 2H arom. H	2170 2126 1599	612 (3.64) 322 (4.32) (CH ₃ CN)
<u>137</u>	3.15 s 12H NMe ₂ 6.75 m 2H Chinon-H 7.02 m 1H olef. H 7.43 m 2H Chinon-H	3020 2175 2137 1604	558 (4.45) 344 (3.70) 300 (4.06) (CH ₃ CN)

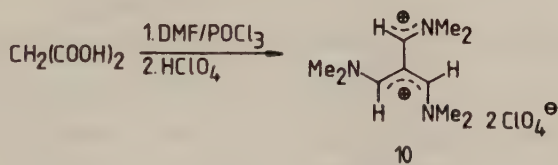
Tabelle 16: Spektroskopische Daten von 139a-c

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>139a</u>	2.83 s, b 24H NMe_2 5.57 s, b 1H $\text{C}_{1'}\text{-H}$ 8.25 s 2H $\text{C}_{3'}/5'\text{-H}$	2935 1610	580 (4.08) 472 (4.43) 354 (4.28) (CH_3CN)
<u>139b</u>	2.25 s 3H SMe 2.78 s 6H NMe_2 2.93 s, b 12H NMe_2 6.43 s, b 1H $\text{C}_{1'}\text{-H}$ 8.25 s 2H $\text{C}_{3'}/5'\text{-H}$	2930 1608	571 (4.14) 459 (4.39) 350 (3.99) (CH_3CN)
<u>139c</u>	2.43 s 6H SMe 2.67 s 6H NMe_2 3.03 s 6H NMe_2 6.73 s 1H $\text{C}_{1'}\text{-H}$ 8.13 s 2H $\text{C}_{3'}/5'\text{-H}$	2923 1603	575 (4.12) 452 (4.46) (CH_3CN)

2.3 Y-förmige Dikationsalze

2.3.1 Allgemeines

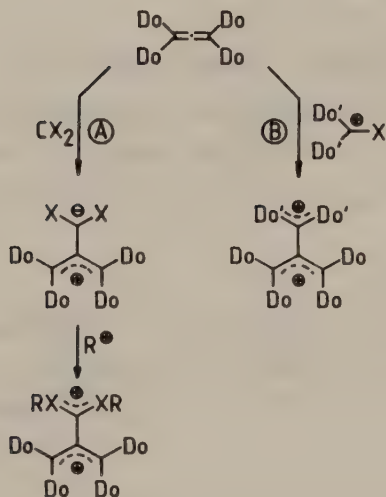
Wie eingangs erwähnt, konnten Arnold¹⁹ bzw. Jutz²⁰ das erste stabile Y-förmige Dikationsalz 10 herstellen. Sie setzten dabei Malonsäure mit einem Überschuß an Vilsmeier-Haack-Formylierungsreagenz um und isolierten nach Anionenaustausch das Salz 10.



Elektronenreiche Allene reagieren mit Elektrophilen an C-2, wobei mit geladenen Elektrophilen Allylsalze und mit ungeladenen Elektrophilen dipolare, Y-förmige Produkte entstehen (vgl. auch 1.1).

Zur Herstellung Y-förmiger Dikationsalze aus elektronenreichen Allenen sind deshalb prinzipiell zwei Wege denkbar, die in Schema 3 dargestellt sind. Auf dem Weg B entsteht das dikationische System direkt aus dem Allen durch Umsetzen mit einem durch Donoren stabilisierten Carbeniumion, wobei X eine Austrittsgruppe darstellt. Beim Weg A wird zuerst der Dipol erzeugt, der dann durch Umsetzen mit zwei Äquivalenten Alkylierungsmittel in das dikationische System überführt wird.

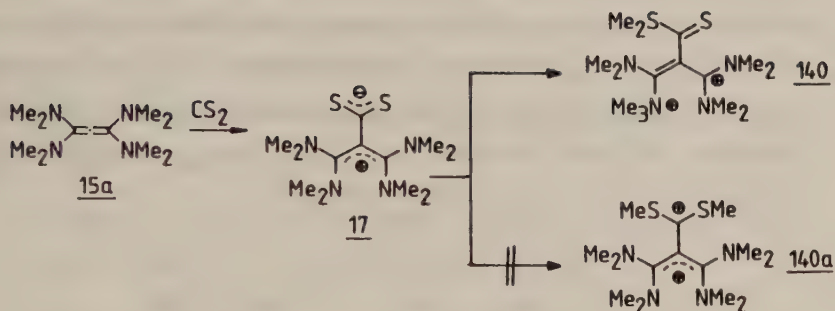
Schema 3: Synthesewege für Y-förmige Dikationsalze



2.3.2 Herstellung

2.3.2.1 Versuche nach Weg A

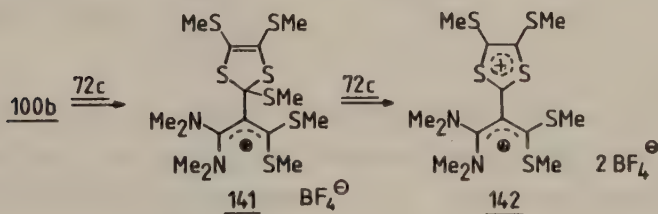
Setzt man das Allen 15a nach bekanntem Muster²⁶ mit Schwefelkohlenstoff um, so resultiert der rote Dipol 17. Tropft man 17 als Lösung in Methylenchlorid zu einer Suspension von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat im gleichen Lösungsmittel, so isoliert man in Form gelber Quader das Salz 140 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 17).



Die Daten der Elementaranalyse zeigen an, daß wirklich ein zweifach alkyliertes Produkt entstanden ist und nicht nur monoalkyliert wurde. Aus den NMR-Spektren geht aber eindeutig hervor, daß zwar die erste Alkylierung des Dipols **17** wie erwartet am S-Atom eingetreten ist, die Alkylierung zum Dikationsalz **140** aber unerwarteterweise am N-Atom einer Dimethylaminogruppe stattgefunden hat. So finden sich im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 3,10$ (N-Methyl) und $\delta = 2,61$ (S-Methyl) im Verhältnis 27:3; man findet also nur eine Methylthiogruppe. Bestätigt wird dieser Befund durch das ^{13}C -NMR-Spektrum, wo man für das Trimethylenmethangerüst vier Signale findet. Wäre die symmetrische, Y-förmige Struktur **140a** entstanden, dürften nur drei Signale auftauchen. Zudem ist das Signal bei $\delta = 197,4$ nur mit einer "Dithioester-Struktur" wie in **140** zu erklären, niemals mit einem Carbeniumzentrum, das wie in **140a**⁷⁸ durch zwei Methylthiogruppen stabilisiert ist.

2.3.2.2 Versuche nach Weg B

Setzt man das Allen 100b mit dem Dithioliumsalz 72c im Verhältnis 1:2 in siedendem Tetrahydrofuran um, so entsteht direkt - ohne Hinweis auf das Additionsprodukt 141 - in einer Ausbeute von 55% (bezogen auf 100b) das Dikationsalz 142 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 17).



Zusatz von Tetrafluoroborsäure zum Reaktionsgemisch zur Abspaltung des Mercaptids aus 141, führte nur zu öligen, nicht trennbaren Gemischen.

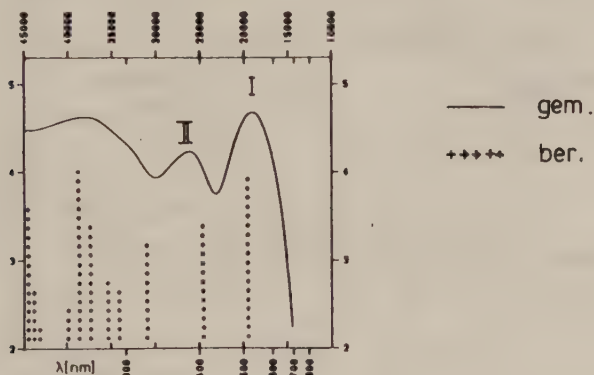
Setzt man das Allen 100b im Verhältnis 1:1 mit dem Dithioliumsalz 72c um, so sinkt die Ausbeute an 142 auf 31%, ohne daß 141 nachgewiesen werden kann.

Es wäre denkbar, daß das Addukt 141 Methylthiolat unter Ausbildung von 142 auf das Dithioliumsalz 72c überträgt, das dann in einer komplexen Reaktion zerfällt. Additionsprodukte von Mercaptiden an Dithioliumsalze sind allerdings bisher nicht bekannt¹³¹.

Die spektroskopischen Daten stehen mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 142 findet man die erwarteten vier Signale des Trimethylenmethangerüst. Das Signal des mittleren C-Atoms erscheint bei $\delta = 119,3$ und ist damit im Vergleich zu dem von 10¹³² um ca. 20 ppm zu höherem Feld verschoben.

Abbildung 4 zeigt das gemessene und das nach einem PPP-Verfahren¹³⁹ berechnete Elektronenspektrum von 142.

Abbildung 4: Elektronenspektrum von 142



Man beobachtet gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Spektrum. Wie sich aus der PPP-Rechnung ergibt (vgl. Abbildung 5), entspricht die längstwellige Bande (I) bei 525 nm einem Elektronenübergang aus dem HOMO von 142 - das hauptsächlich im cyclischen Teil lokalisiert ist - in das "LUMO 1", das sich im wesentlichen von der Teilstruktur 142A ableitet. Das nächstniedere Maximum (II) bei 380 nm ist einem Elektronenübergang aus dem HOMO in das "LUMO 2", das

überwiegend von der Teilstruktur 142B herührt, zuzuordnen. Aus der Tatsache, daß die beiden längstwelligigen Banden des Elektronenspektrums von 142 praktisch den "Cyaninbanden" der Teilstrukturen 142A bzw. 142B entsprechen, ist zu folgern, daß sich die Substituenten am Trimethylenmethangerüst so anordnen, daß sie - wenn schon nicht planar - so doch in möglichst guter Konjugation stehen. Man kann also wirklich von einem "Y-stabilisierten" π -System sprechen.

Abbildung 5: PPP-Grenzorbitale von 142

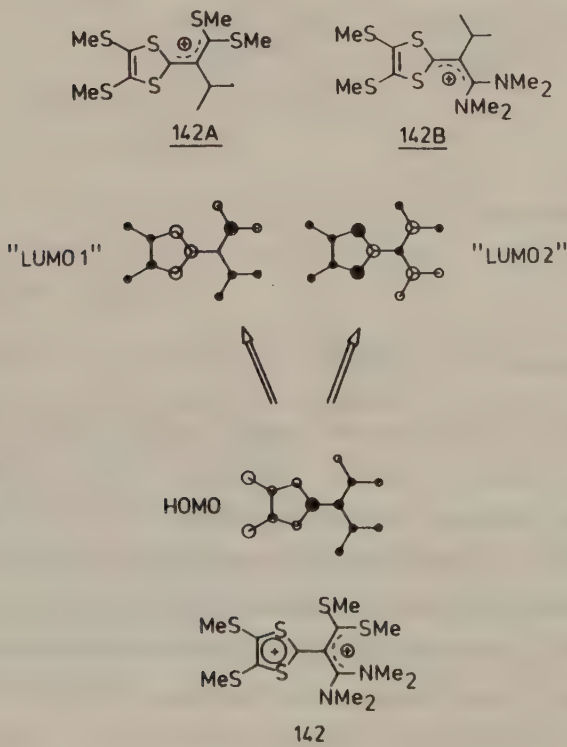


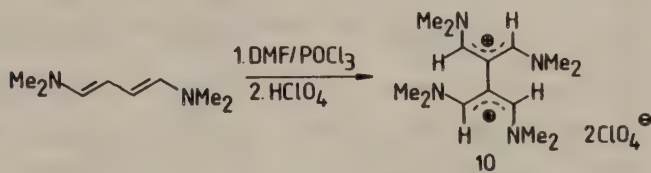
Tabelle 17: Spektroskopische Daten von 140 und 142

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon)$
<u>140</u>	2.61 s 3H 3.10 m 27H NMe ₂ (CF ₃ COOD)	1597 1124 1084	363 (4.16) 268 (4.21) (CH ₃ CN)
<u>142</u>	2.81 s 6H SMe 2.90 s 6H SMe 3.05 s 6H NMe ₂ 3.40 s 6H NMe ₂ (d ₆ -DMSO)	2917 1628 1084	525 (4.69) 380 (4.24) 262 (4.64) (CH ₃ CN)
	$^{13}\text{C-NMR} \quad \delta[\text{ppm}]$		
<u>140</u>	197.42 s C=S 168.59 ^{a)} s C-1 167.04 ^{a)} s C-3 (CF ₃ COOD)	105.59 s C-2 45.56- 41.28 m NMe ₂ 23.47 q SMe	
<u>142</u>	177.31 ^{a)} s C-1 176.77 ^{a)} s C-2' 162.35 s C-3 145.11 s C-4'/5' (d ₆ -DMSO) a) Zuordnung unsicher	119.34 s C-2 43.50 q NMe ₂ 20.84 q SMe-Dithiol 18.93 q SMe	

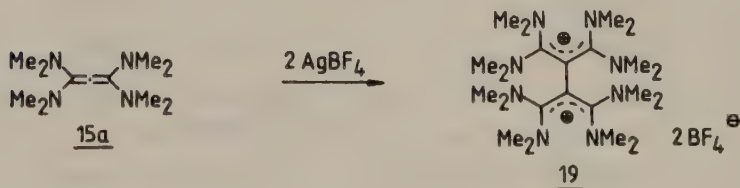
2.4 Herstellung von 2,2'-Diallyldikationsalzen

2.4.1 Allgemeines

Arnold¹³⁴ gelang die Herstellung des ersten Diallyldikations-salzes, indem er das Diaminobutadien 143 mit einem Überschuß an Vilsmeier-Haack-Reagenz umsetzte und nach Anionenaustausch das farblose Salz 144 isolierte.

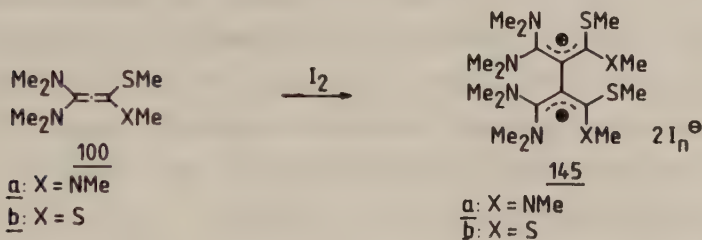


Das entsprechende Octakis-dimethylamino-dikationsalz 19 konnte Schneider²⁷, wie bereits erwähnt, aus dem elektronenreichen Allen 15a durch oxidative Dimerisierung mit Silbertetrafluoroborat herstellen.

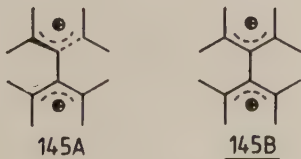


2.4.2 "Einfache" Diallylsalze

Nachdem die Oxidation mit Silbersalzen präparative Schwierigkeiten bereitet, wurde nach einem anderen Oxidationsmittel gesucht. Die Umsetzung der neuen Allene 100a,b mit Iod in Tetrahydrofuran liefert glatt und in guten Ausbeuten die Salze 145 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18).



Aus den Daten der Elementaranalyse geht hervor, daß pro Mol Dikationsalz ein Mol Iod zusätzlich eingebaut ist; ähnliche komplexe Iodid-Anionen wurden auch bei der Oxidation von elektronenreichen Azolen (vgl. Kap. 3.2) beobachtet. Die ^1H -NMR-Daten der Salze 145 unterscheiden sich nur geringfügig von denen der einfachen Allylsalze 43c und 59. Dies spricht dafür, daß die Salze 145 in der orthogonalen Form 145A vorliegen - also zwei getrennte Allylsalze sind, die sich nicht bzw. kaum beeinflussen - und nicht in der planaren oder nahezu planaren konjugierten Form 145B vorliegen.



Dafür sprechen auch die Ergebnisse der Untersuchung der Salze 145 mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie. Die Messungen wurden mit einer ca. 10^{-3} molaren Lösung der Salze 145 in Acetonitril/0,1 m Tetraethylammonium-tetrafluoroborat durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente Platin, als Referenzelektrode Silber/Silberchlorid. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 19. Zu Vergleichszwecken wurden auch die einfachen Allylsalze gemessen und die Daten in Tabelle 19 aufgenommen. Ein Vergleich der Daten zeigt, daß die 2,2'-Diallylsalze mit kleinen Abweichungen die gleichen Reduktionspotentiale zeigen wie die einfachen Allylsalze, was ein weiterer Beweis für das Vorliegen der Salze 145 in der orthogonalen Struktur ist.

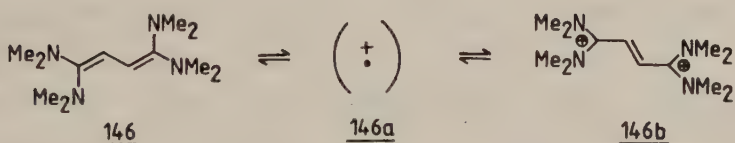
Aus den Kurvenverläufen ist zu entnehmen, daß nur irreversible Prozesse ablaufen. Der zunehmende Ersatz von Dimethylamino-
gruppen durch Methylthioester erniedrigt zwar das Reduktionspotential, führt aber nicht zu "reversibleren" Prozessen. Offensichtlich sind die eingebauten Methylthiogruppen nicht in der Lage, die auftretenden Radikale genügend zu stabilisieren.

Chemische Reduktionsversuche, z.B. mit Natrium-Naphthalid, führten nur zu komplexen Reaktionsgemischen, die nicht weiter aufgetrennt und identifiziert werden konnten.

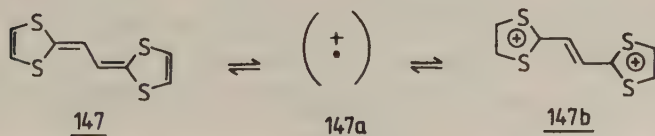
2.4.3 Diallylsalze mit Dithiolgruppen

2.4.3.1 Allgemeines

Bei der Oxidation von elektronenreichen Olefinen führt, wie anfangs erwähnt, der Ersatz von Ketenamineinheiten durch Dithiolreste (wie z.B. beim Übergang von Tetraaminoethylen zu Tetrathiafulvalen) zu einer Stabilisierung der Radikalzwischenstufen; die dikationischen Endprodukte sind in beiden Fällen stabil. Dieser Trend bestätigt sich auch bei der Oxidation elektronenreicher Butadiene. Weingarten¹⁴¹ erhielt aus dem Butadien 146 durch Oxidation mit Silbersalzen das Dikationsalz 146b. Durch Komproportionierung von 146 und 146b konnte er auch das Radikalkation 146a erzeugen und ESR-spektroskopisch nachweisen.

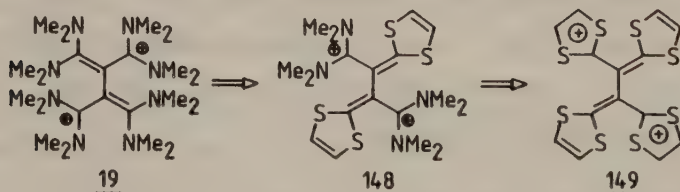


Bei der analogen Oxidation der "Dithiolo-Butadiene" 147



konnten dagegen stabile Radikalkationen hergestellt und isoliert werden^{142,143}, wobei die Radikationenkomplexe mit TCNQ als potentiell leitfähige Verbindungen besonderes Interesse fanden¹⁴⁴.

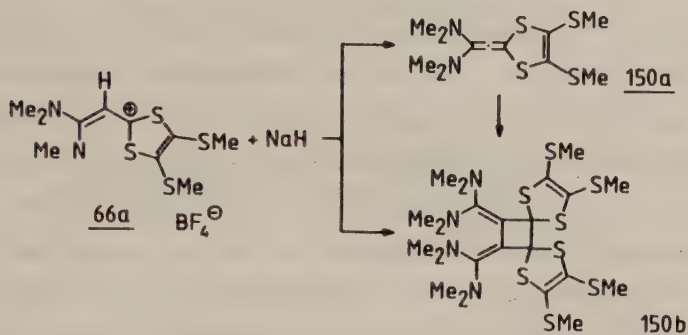
Ersetzt man in den Diallylsalzen 19 sukzessiv Amidin- bzw. Ketenaminaleinheiten durch Dithiolreste, so gelangt man zu den Salzen 148 und 149, die zumindest formal als Teileinheit ein Dithiolobutadien enthalten und aus den Salzen 66 bzw. 73 nach dem im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren zugänglich sein sollten.



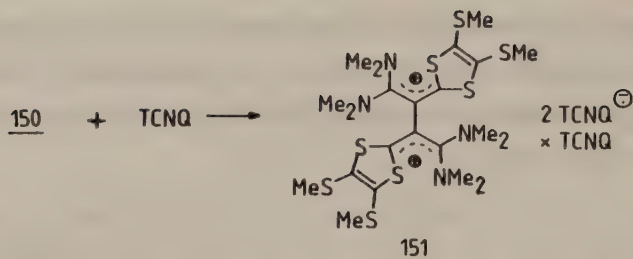
2.4.3.2 Diallylsalze mit zwei Dithiolresten

Rührt man das Allylsalz 66a in Gegenwart eines Überschußes von Natriumhydrid in Tetrahydrofuran und filtriert anschließend vom gebildeten Natriumtetrafluoroborat ab, so erhält man eine klare tiefrote Lösung. Alle Versuche, daraus das Deprotonierungsprodukt von 66a bzw. ein Folgeprodukt davon zu isolieren, scheiterten (Säulenchromatographie, Destillation, Extraktion). Aus der Tatsache, daß das IR-Spektrum der Reaktionslösung keine Allenbande zeigte und das entstandene Intermediat sich

auch nicht wieder zum Ausgangsallylsalz protonieren ließ, muß geschlossen werden, daß das Deprotonierungsprodukt 150 nicht wie erwartet als monomeres Allen 150a, sondern vermutlich als Dimeres 150b vorliegt.



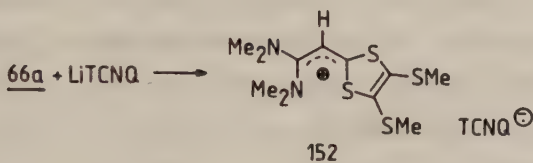
Ob 150b über das Allen 150a als Zwischenstufe oder direkt aus 66a gebildet wird, kann nicht entschieden werden. Da, wie beschrieben, alle Versuche scheiterten, 150 in Substanz zu isolieren, wurde versucht, die Reaktionslösung nach Filtration über eine kurze Kieselgelsäule direkt mit Oxidationsmitteln zu den Diallylkationsalzen umzusetzen. Tropft man die durch Chromatographie gereinigte Lösung von 150 in Tetrahydrofuran zu einer siedenden Lösung von TCNQ 130, so isoliert man nach Abkühlen der Reaktionslösung das Salz 151 als weinrotes Pulver (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18).



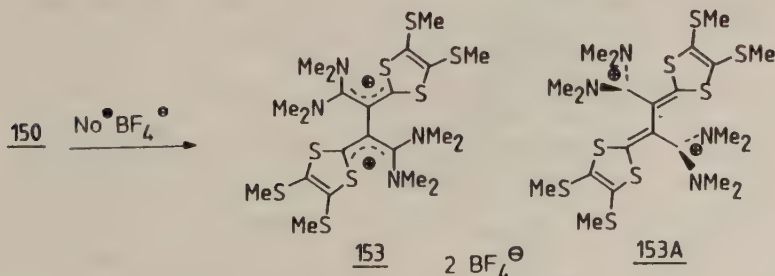
Die für 151 vorgeschlagene Struktur, bei der zusätzlich ein Molekül neutrales TCNQ in das Dikationsalz eingebaut wurde, stützt sich auf die Elementaranalyse. Sie wird auch durch das Elektronenspektrum bestätigt. Dort finden sich die typischen Banden des TCNQ-Radikalanions. Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Banden bei 394 nm und 845 nm ist ein wichtiges Kriterium, um TCNQ-Komplexe zu charakterisieren. Einfache TCNQ-Salze zeigen ein Verhältnis $\epsilon_{394} : \epsilon_{845}$ von 1:2¹⁴⁵; bei komplexen Salzen - wie 151 - setzen sich die Werte der Extinktionskoeffizienten in etwa additiv aus denen des TCNQ-Radikalanions ($\epsilon_{845} = 43.000$, $\epsilon_{394} = 21.500$) und denen von neutralem TCNQ ($\epsilon_{394} = 63.000$) zusammen¹⁴⁵. Für 151 errechnet sich danach ein Verhältnis $\epsilon_{394} : \epsilon_{845}$ von 110.000 : 86.000, was in etwa mit dem gefundenen Verhältnis übereinstimmt. Durch das Fehlen einer Bande im Bereich von 500 - 700 nm, in dem typischerweise Radikalkationen absorbieren¹⁴⁶, kann das Vorliegen eines Radikalkation-Radikalanionen-Komplexes zwischen 150a und TCNQ ausgeschlossen werden.

Das IR-Spektrum von 151 zeigt nur sehr schlecht aufgelöste Banden, wie sie bei komplexen TCNQ-Salzen häufig gefunden werden¹⁴⁵; die Nitrilbanden erscheinen bei ca. 2178 cm^{-1} .

Es wäre denkbar, daß bei der Oxidation mit TCNQ primär wirklich das Radikalkation entsteht, das dann aber mit einem H-Radikal (evt. aus dem Lösungsmittel, wie häufig beobachtet¹⁴⁷) zum Ausgangsallylsalz mit TCNQ-Radikalanion als Gegenion reagiert. Um dies auszuschließen, wurde 66a mit dem Lithiumsalz des TCNQ-Radikalanions zu 152 umgesetzt. Das Salz 152 zeigt völlig andere spektroskopische Daten (siehe Tabelle 18) als 151.

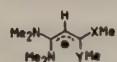


Tropft man die gereinigte Lösung von 150 in Methylenchlorid zu einer Suspension von Nitrosyl-tetrafluoroborat in Methylenchlorid, so läßt sich am Entweichen nitroser Gase der Reaktionsfortschritt kontrollieren. Nach Beendigung der Gasentwicklung filtriert man ab und überschichtet mit Ether, wobei sich das feinkristalline rote Dikationsalz 153 abscheidet (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18).



Das IR-Spektrum des "dimeren" Allylsalzes 153 ähnelt weitgehend dem des Allylsalzes 66a; es fehlt nur die Bande der C²-H-Streckschwingung bei 3010 cm⁻¹. Auffallend am Elektronenspektrum von 153 ist die relativ kleine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande bei 426 nm, die gegenüber dem "monomeren" Allylsalz nur 30 nm beträgt. Bei voller Konjugation - wie in 153 symbolisiert - müßte laut PPP-Rechnung eine bathochrome Verschiebung von mindestens ca. 100 nm auftreten. Deshalb ist das Elektronenspektrum besser mit der "Dithiolobutadien"-Struktur 153A vereinbar. Das unsubstituierte Dithiolobutadien 147 hat ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 406 nm¹⁴⁴.

Tabelle 19: CV-Daten von 43d, 59, 66a,b, 73b-d, 142, 145, 153, 161, 175 und 177

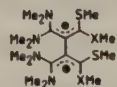


43d: X = S, Y = NMe

-1.60

59: X = Y = S

-1.24

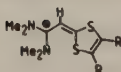


145a: X = NMe

-1.15

145b: X = S

-0.75

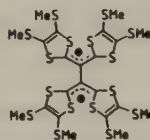


66a: R = SMe

-1.37

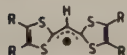
66b: R = H

-1.29



161

-0.33



73b: R = "Benzo"

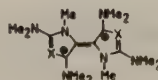
-0.76

73c: R = SMe

-0.75

73d: R=Äthylenmercapto

-0.73

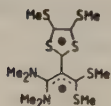


175: X = N

-0.53*

177: X = CH

-0.65*



142

-0.19*

-1.10

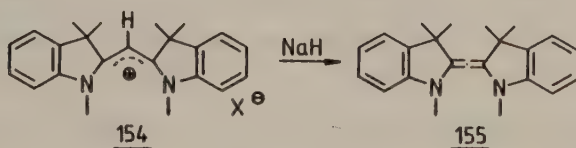
* reversibler Übergang

Tabelle 18: Spektroskopische Daten von 145a,b, 151-153

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm](lg ϵ)
<u>145a</u>	2.45 s 6H SMe 3.16 s 18H NMe ₂ 3.19 s 18H NMe ₂	2929 1590 1543	400 (4.15) 276 (4.46) 248 (4.57) (CHCl ₃)
<u>145b</u>	2.50 s 3H SMe 2.56 s 3H SMe 3.30 m 12H NMe ₂	2968 1612	345 (3.90) 278 (4.28) (CDCl ₃)
<u>153</u>	2.50 s 6H SMe 3.23 m 12H NMe ₂	2920 1084	426 (4.56) (CH ₃ CN)
Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH ₃ CN) λ_{max} [nm](lg ϵ)	
<u>151</u>	2178 2158sh 1599	842(4.93);822(4.78);760(4.56);743(4.63); 725(4.42);695(4.14);680(4,17);665(4.08); 435(4.63);420(4.83);394(5.10);375(4.92)	
<u>152</u>	2921 2174 2151 1583	842(4.65);822(4.49);761(4.30);743(4.73); 725(4.16);695(3,87);680(3.90);665(3.82); 680(3.90);665(3.82);435(4.63);420(4.53); 408(4.55);394(4.53);308(3.92);277(4.05)	

2.4.3.3 Diallylsalze mit vier Dithiolresten

Wie bereits erwähnt, lassen sich aus donorsubstituierten Allylkationen durch Deprotonierung u.a. Allene herstellen. Auch die vieluntersuchten Monomethincyanin-Farbstoffe enthalten als Strukturelemente donorsubstituierte Allylkationen. Bei den Monomethincyaninen konnte bisher jedoch nur am Beispiel des Cyaninfarbstoffes 154 gezeigt werden, daß er sich mit Natriumhydrid zum Allen 155 deprotonieren läßt¹⁰³.

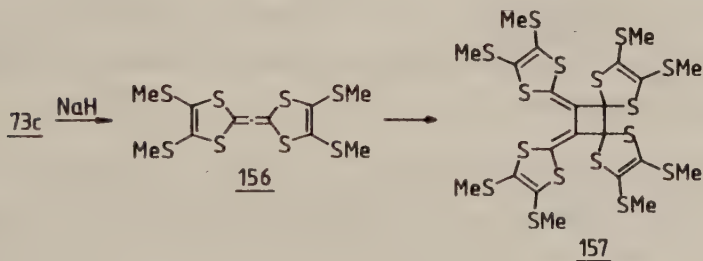


Die Umsetzung von "Dithiolo"-Cyaninsalzen mit Basen führte bisher immer nur zur Öffnung des Dithiolringes und anschließenden komplexen Umlagerungen⁸⁵.

2.4.3.3.1 Zur Deprotonierung der Allylsalze 73

Die Umsetzung der Dithiolocyaninsalze 73 gestaltete sich komplex, die Auftrennung der Reaktionsgemische sehr schwierig. Deshalb werden im folgenden die Deprotonierung und Folgereaktionen modellhaft am Beispiel des methylthiosubstituierten Salzes 73c beschrieben, u.a. auch deshalb, weil dieses am einfachsten in guten Ausbeuten zugänglich ist.

Rührt man 73c mit einem Überschuß an Natriumhydrid in Tetrahydrofuran, so verschwindet die tiefviolette Farbe des Salzes im Laufe einiger Stunden und es ist Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Um vom Unlöslichen abzutrennen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, über eine kurze Kieselgelsäule zu filtrieren. Vom roten Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert; aus dem zähen Rückstand läßt sich mit Hexan das Deprotonierungsprodukt 157 heiß extrahieren (wobei sehr viel Produkt verloren geht). Für Umsetzungen mit 157 hat es sich deshalb bewährt, direkt die filtrierte Reaktionslösung einzusetzen (spektroskopische Daten von 156 siehe Tabelle 20).

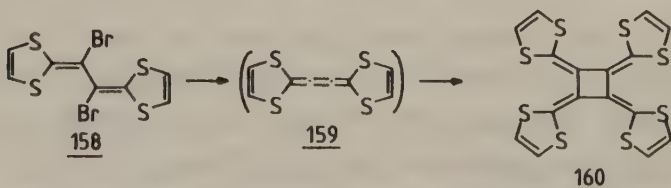


2.4.3.3.2 Diskussion der spektroskopischen Daten von 157

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man nur ein Signal bei $\delta = 2,43$, dessen Lage typisch ist für Methylgruppen in ungeladenen Dithiol-Verbindungen¹⁴⁸. Daß nur ein Signal auftritt, spricht eigentlich mehr für die monomere Struktur 156; würde 157 vorliegen, müßte man annehmen, daß die Protonen der Methylthiogruppen zufällig alle bei gleichem Magnetfeld absorbieren. Eindeutigere Aussagen zur Unterscheidung von 156 und 157 liefert das IR-Spektrum. Man findet im Bereich zwischen 1810

und 2000 cm^{-1} , in dem typischerweise Allene absorbieren (z.B. 106¹⁰⁰: 1908 cm^{-1} ; 155¹⁰³: 1930 cm^{-1}) keine Bande. Damit ist die "Allenform" 156 auszuschließen. Einen direkten Beweis für das Vorliegen der Dimethylen-cyclobutan-Struktur liefert das Massenspektrum. Bei der massenspektroskopischen Untersuchung empfindlicher, schwerverdamfbarer Moleküle (meist mit hohem Molgewicht) hat sich die FAB-Methode (Fast-Atom-Bombardement) bestens bewährt¹⁴⁹. Im FAB-MS-Spektrum*) von 157 ist sowohl der Molekülpeak bei 800 als auch der Peak 801, der von der Spezies $M + H$ stammt, zu sehen. Wie bei der FAB-Methode üblich, ist das Spektrum sehr linienarm und es sind keine charakteristischen Fragmentierungen zu erkennen. Damit ist gesichert, daß bei der Deprotonierung des Salzes 73c nicht das monomere Allen 156 erhalten wird, sondern das (2+2)-Cycloaddukt 157.

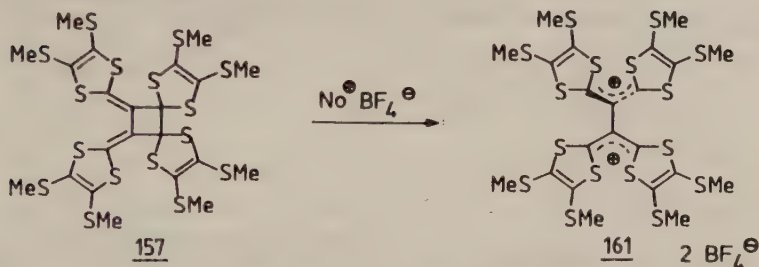
Eine ähnliche Dimerisierung wurde auch von Yoshida^{144b} beim Versuch beobachtet, das nächsthöhere Homologe des Allens 156, das Butatrien 159, herzustellen. Auch er konnte nur das (2+2)-Cycloaddukt, das "[4]-Radialen" 160 isolieren.



*) Herrn Dr. Wetzel und Herrn Dr. Prox, Thomae GmbH Biberach, danke ich sehr herzlich für die Aufnahme der FAB-MS-Spektren.

2.4.3.3.3 Herstellung der Diallylsalze 161 und 162

Setzt man das dimere Allen 157 - für präparative Zwecke besser die nach der Deprotonierung von 73c durch Filtration über Kieselgel gereinigte Reaktionslösung - mit einem Überschuß an Nitrosyl-tetrafluoroborat um, so isoliert man in Form bronzefarbener Nadeln das Diallylsalz 161 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 20).

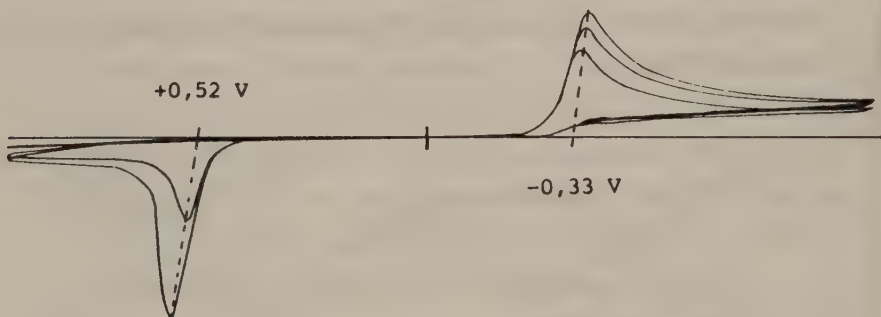


Die NMR-Spektren von 161 gleichen denen des "monomeren" Allylsalzes 73c. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man genau die vier Signale, die man für eine vollsymmetrische Struktur erwartet, wobei sich im Gegensatz zu 73c die C-2-Kohlenstoffe des Diallylsystems in 161 als Singulett zu erkennen geben.

Das Elektronenspektrum von 161 ist bis auf kleine Unterschiede deckungsgleich mit dem von 73c. Damit ist eine planare Struktur von 161 praktisch ausgeschlossen, denn laut PPP-Rechnungen müßte die Wechselwirkung der beiden Allylsysteme zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums führen. Das Elektronenspektrum ist nur mit der in 161 angedeuteten orthogonalen Struktur vereinbar,

in der die beiden Allylsysteme praktisch isoliert vorliegen und sich gegenseitig nicht beeinflussen. Wie aus Abbildung 6 ersichtlich, zeigt das cyclische Voltammogramm zwei irreversible Übergänge bei ca. $-0,33$ V und bei ca. $+0,52$ V.

Abbildung 6: Cyclisches Voltammogramm von 161



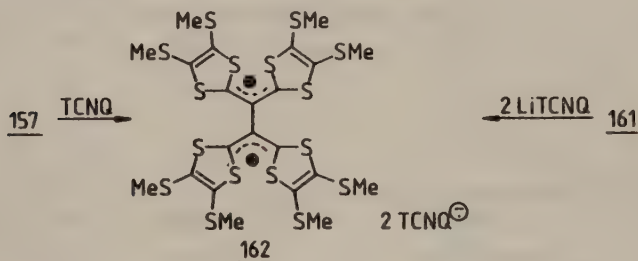
Vermutlich entspricht der Übergang bei $-0,33$ V der Reduktion des Dikations zum Diradikal, das in einer schnellen Folgereaktion den Ring zum Dimethylen cyclobutan 157 schließt. Der Übergang bei $0,52$ V muß der Rück-Oxidation des gebildeten 157 zum Dikation 161 zugeordnet werden. Die analogen Kurvenverläufe erhält man, wenn man die Messung mit 157 durchführt.

Chemisch läßt sich die Reduktion des Dikations 161 mit Natrium-Naphthalid in Tetrahydrofuran bewerkstelligen; man erhält nach chromatographischer Aufarbeitung 157, das mit dem durch Deprotonierung erzeugten Produkt identisch ist (IR-Spektrum, Mischschmelzpunkt).

Tabelle 20: Spektroskopische Daten von 157, 161, 162 und 167

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon)$
<u>157</u>	2.43 s alle H (CDCl_3)	2990 1487	544 (3.92) 398 (4.10) 318 (4.19) (CH_2Cl_2)
<u>161</u>	2.72 s alle H ($\text{d}_6\text{-DMSO}$)	2980 1636 1084	548 (4.83) 400 (3.75) 313 (4.33) 251 (4.53) (CH_3CN)
	$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) $\delta[\text{ppm}]$		
	171.74 s $\text{C}_{1/3}, \text{C}_{1'}/3'$	112.95 s $\text{C-2}, \text{C-2}'$	
	140.12 s C-Dithiol	19.08 q SCH_3	
Verb.	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon)$	
<u>162</u>	2920 2177 2151	845(4.33); 760(4.00); 743(4.07); 679(3.60); 600(4.25); 548(4.25); 420(4.15); 406(4.16); 393(4.11); 317(3.72); 252(4.29); 234(4.30)	
<u>167</u>	3037 2178 2152 1584	843(4.52); 823(4.36); 761(4.17); 743(4.24); 728(4.05); 680(3.78); 666(3.71); 548(4.63); 435(4.20); 420(4.35); 405(4.39); 394(4.40); 335(4.01); 235(4.27)	

Oxidiert man 157 nicht mit Nitrosyl-tetrafluoroborat, sondern mit TCNQ, so erhält man das zu 161 analoge Dikationsalz 162 mit zwei TCNQ-Radikalanionen als Gegenionen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 20).



Aus den Daten der Elementaranalyse geht hervor, daß kein zusätzliches neutrales TCNQ in den Kristallverband von 162 eingebaut wurde. Im Elektronenspektrum von 162 sieht man neben den für das TCNQ-Radikalanion typischen Banden auch wieder die Bande für das Diallyldikation bei 548 nm.

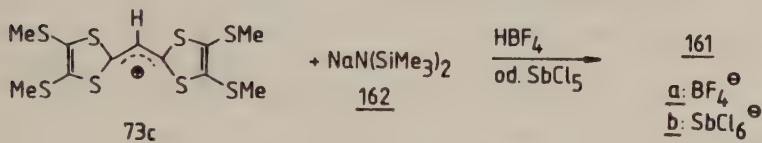
Zur Sicherung der Struktur von 162 wurde das Salz 161 mit dem Lithiumsalz des TCNQ-Radikalanions umgesetzt, wobei nach Anionenaustausch ebenfalls das Salz 162 entstand (IR-Spektrum).

2.4.3.3.4 Versuche, das monomere Allen 156 abzufangen

Wie im vorigen Kapitel ausgeführt, liefert die Deprotonierung des Salzes 73c mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bzw. Erhitzen zum Sieden unter Rückfluß das dimere Allen 157. Eventuell wäre die Dimerisierung bei tiefen Temperaturen zu verhindern. Dazu muß allerdings eine andere,

nicht nukleophile Base verwendet werden, da Natriumhydrid bei -78°C nicht mit 73c reagiert. Als derartige Base hat sich Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (162)¹⁵⁰, das auch bei tiefen Temperaturen in Tetrahydrofuran löslich ist, bei der Herstellung ethoxysubstituierter Allene bewährt⁹⁷.

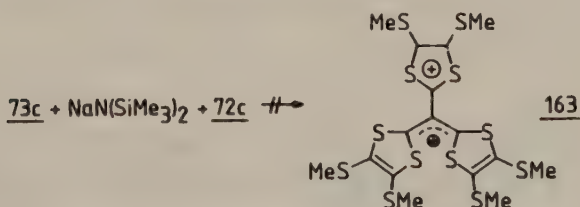
Tropft man zu einer Suspension von 73c in Tetrahydrofuran bei -70°C langsam eine Lösung des Amids 162 im gleichen Lösungsmittel, so verschwindet die violette Farbe des Allylsalzes 73c und die Lösung färbt sich rot. Wenn sich unter diesen Bedingungen das monomere Allen gebildet hat und stabil ist, sollte es sich mit Säure in das Ausgangsprodukt zurückverwandeln lassen.



Arbeitet man den Ansatz durch Zugabe von etherischer Tetrafluoroborsäure bei -70°C auf, so isoliert man überraschenderweise, allerdings in schlechter Ausbeute, wiederum das Di-allylsalz 161 (nach Mischschmelzpunkt und Spektren). Es kann also auch unter diesen schonenden Bedingungen nicht das monomere Allen vorgelegen haben; zudem muß die Tetrafluoroborsäure bzw. das zugrundeliegende Bortrifluorid als Oxidationsmittel gewirkt haben.

Nach alledem ist es auch nicht mehr verwunderlich, daß bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung, die durch Deprotonierung von 73c mit 162 erhalten wird, mit Antimonpentachlorid als Oxidationsmittel wiederum nur das Diallylsystem 161 entsteht und nicht das Radikalkationsalz des Allens erhalten wird.

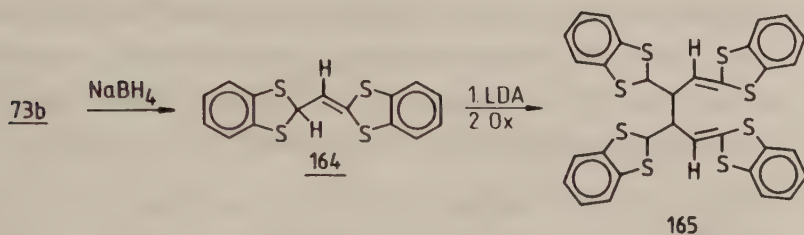
Die analoge Aufarbeitung mit dem Dithioliumsalz 72c führt in wiederum schlechter Ausbeute zum Dikationsalz 161 und nicht wie erhofft zum Y-förmigen Dikation 163, das als Modellsystem für die Herstellung eines stabilen Trimethylen-methan-diradikals von großem Interesse wäre¹⁵¹.



2.4.3.3.5 Reduktion von 73c

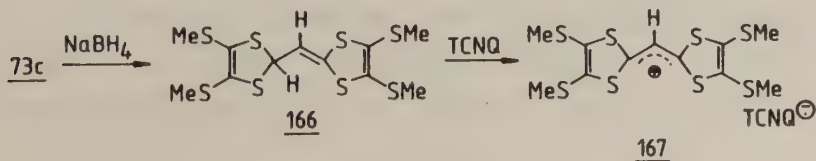
Aufgrund der Resonanzstabilisierung sind kationische Polymethincyanine gegenüber milden Reduktionsmitteln beständig. Nach Aufnahme eines Hydridions werden Enamin- und Enthioetherstrukturen ausgebildet, die im protischen Medium sehr leicht wieder reduziert werden¹⁵².

R.R.SCHMIDT¹⁵³ konnte das benzanellierte "Dithiolo"-cyaninsalz 73b analog der Reduktion von Dithioliumsalzen¹⁵⁴ mit Natriumborant zu 164 reduzieren. Daraus stellte er mit Lithiumdiisopropylamid intermediär das Allylanion her, das bei der Oxidation (z.B. mit Chinonen) das Dimere 165 lieferte.



Durch Behandeln mit Perchlorsäure entsteht aus 165 wieder das Ausgangscyaninsalz 73b, sowie in Spuren das zu 161 analoge Diallyldikationsalz.

Setzt man das Allylsalz 73c mit Natriumborant in Acetonitril um, so fällt das Reduktionsprodukt 166 nur als Öl an, das sich nicht reinigen ließ und deshalb als Rohsubstanz umgesetzt werden mußte. Die anschließende Oxidation von 166 mit TCNQ führt aber nicht zu einem Allen, sondern es entsteht das einfache Allylsalz 167 mit TCNQ-Radikalanion (spektroskopische Daten siehe Tabelle 20). Als Strukturbeweis für 167 wurde 73c mit dem Lithiumsalz des TCNQ-Radikalanions zu 167 umgesetzt.

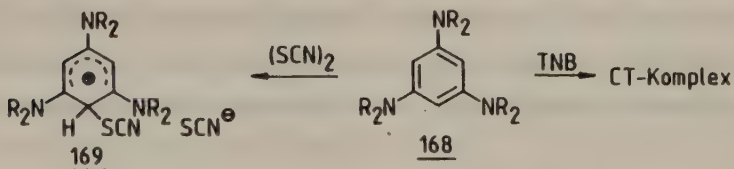


3 Reaktionen elektronenreicher Azole

3.1 Allgemeines

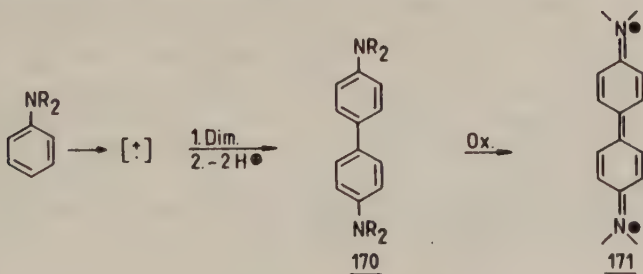
Aromaten werden von Elektrophilen unter Substitution angegriffen. Azole - als relativ elektronenarme Aromaten - zeigen im allgemeinen eine geringere Reaktivität gegenüber Elektrophilen. Durch Donorsubstituenten aktivierte Azole - wie z.B. 2-Aminothiazole - lassen sich in 5-Position leicht nitrieren, sulfonieren, azokuppeln und halogenieren¹⁵⁵.

Die früher schon beschriebenen Bis(dimethylamino)azole reagieren auch mit schwächeren Elektrophilen - wie z.B. Senfölen - glatt zu 5-substituierten Produkten³⁵. Die elektronenreichen Azole sind in ihrer Reaktivität am besten mit den Tris(dialkylamino)benzolen 168 vergleichbar; durch Umsetzen mit dem elektronenarmen Aromaten Trinitrobenzol (TNB) konnten in Lösung CT-Komplexe nachgewiesen werden^{156a}. Bei der Reaktion mit Elektrophilen konnten aber auch kristalline Zwischenprodukte wie 169 isoliert werden^{156b}.



3.2 Oxidative Dimerisierung elektronenreicher Azole

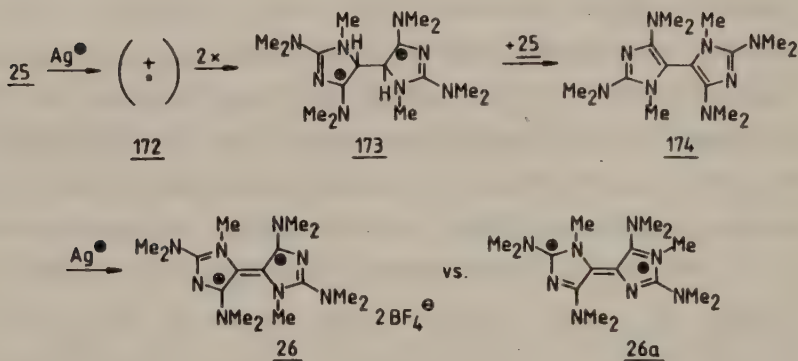
Die Oxidation von elektronenreichen Verbindungen wird seit langem intensiv untersucht, vor allem im Hinblick auf mehrstufige Redoxsysteme mit stabilen Radikalkationen als Zwischenstufen³⁶. In der Einleitung wurde bereits auf das Viologen- und Tetrathiafulvalensystem bzw. die Wurster'schen Farbsalze als wichtige Vertreter dieser neuen Klasse von Verbindungen hingewiesen. Ein weiteres Beispiel ist das N,N-Dimethylanilin, das eng verwandt mit den elektronenreichen Azolen ist. Die elektrochemische Oxidation des Dimethylanilins führt über die Dimerisierung des primär gebildeten Radikalkations letztlich neben verschiedenen anderen Produkten zum Tetramethylbenzidin 170, dessen erneute Oxidation das Dikation 171 ergibt¹⁵⁷. Nach Hünig³⁶ ist 171 den zweistufigen Redoxsystemen des Wurster-Typs zuzuordnen.



3.2.1 Oxidation des 2,4-Bis(dimethylamino)imidazols (25)

In Analogie zur Oxidation des Dimethylanilins konnte SCHELBLE³⁵, wie bereits erwähnt, das Imidazol 25 mit Silbernitrat oxidieren und als Reaktionsprodukt das dimere Dikation-

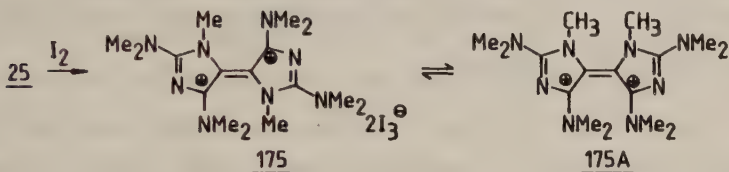
salz 26 isolieren. Er schlug dabei folgenden Reaktionsmechanismus vor, ohne Zwischenstufen isolieren zu können.



Er nahm an, daß das primär gebildete Radikalkation 172 dimerisiert und anschließend von nicht umgesetztem Imidazol zum Bisimidazol 174 deprotoniert wird. Die erneute Oxidation von 174 mit Silbersalz führt dann zum orangeroten Dikationsalz 26. Die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums von 26 bereitete Schwierigkeiten, da ein Signal für eine N-Methyl-Gruppe deutlich von den restlichen abgesetzt erscheint, was für die unsymmetrische Struktur 26a^{35b} spricht. Diese könnte durch Umalkylierung aus 26 entstanden sein.

Um die Struktur 26 zu klären, mußte eine verbesserte Synthese gefunden werden, da die Oxidation mit Silbernitrat unter mäßigen Ausbeuten und schlechter Reproduzierbarkeit litt. Bei der Oxidation der elektronenreichen Allene hatte sich anstelle von Silbersalzen Iod als Oxidationsmittel bewährt (vgl. 2.4.2).

Setzt man 25 mit Iod in Methylenchlorid um, so fällt in feinen orangeroten Nadelchen das zu 26 analoge Dikation 175 in einer Ausbeute von 77% an (spektroskopische Daten siehe Tabelle 21).



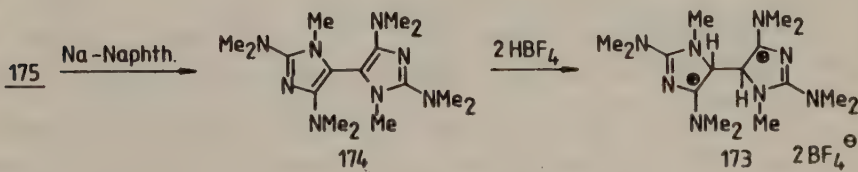
Die spektroskopischen Daten von 175 stimmen mit denen von 26 überein, was beweist, daß auch bei der Oxidation mit Iod das Fulvaleniumsalz entsteht.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 175 treten für die C-Atome des Fulvalengerüstes sechs Signale auf, also genau doppelt so viele, wie man für eine symmetrische Struktur erwarten würde. Dies scheint auf die unsymmetrische Struktur 26a hinzudeuten. Der Grund für das Auftreten der doppelten Anzahl von Signalen könnte aber auch das Vorliegen eines cis-trans-Gemisches im Verhältnis 1:1 sein. Um hier zu einer eindeutigen Aussage zu kommen, wurde versucht, von 175 Hochtemperatur-NMR-Spektren aufzunehmen. Dabei zeigt sich im 1H -NMR-Spektrum zwar eine Veränderung, doch lassen sich signifikante Aussagen nicht treffen. Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, ein brauchbares ^{13}C -NMR-Spektrum bei $80^\circ C$ in Dimethylsulfoxid aufzunehmen. Vermutlich wegen der Schwerlöslichkeit und der damit verbundenen langen Pulsdauer überwiegt die Zersetzung. Da es mit Hilfe spektroskopischer Methoden nicht gelang, zwischen den möglichen Strukturen zu unterscheiden, wurde

versucht, die Unterscheidung chemisch zu führen.

Im cyclischen Voltammogramm sieht man bei -0,53 V (vs. Ag-AgCl) eine reversible Welle, die einem Zweielektronenübergang entspricht; die Radikalkation-Zwischenstufe kann also nicht nachgewiesen werden.

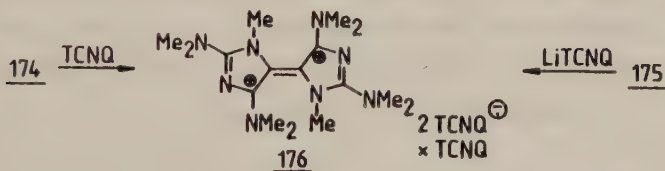
Chemisch läßt sich die Reduktion des Dikationsalses 175 mit Natrium-Naphthalid bewerkstelligen. Das dabei entstehende Bisimidazol 174 ließ sich nicht vom mitentstandenen Naphthalin abtrennen. Deshalb wurde 174 mit Tetrafluoroborsäure in einer Gesamtausbeute von 87% in das Bis-hydrofluoroboratsalz 173 überführt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 21).



Das ¹³C-NMR-Spektrum von 173 erlaubt eine eindeutige Strukturzuordnung. Für die C-Atome der Imidazolringe findet man nur drei Signale - davon ein Dublett für C-5 - wie man es nur für eine symmetrische Struktur erwartet. Da das Salz in einer Ausbeute von 87% anfällt, muß geschlossen werden, daß auch das Ausgangssalz 175 eine symmetrische Struktur besitzt und nicht die zunächst vermutete unsymmetrische Struktur 26a.

Erzeugt man aus 173 durch Umsetzen mit Natriumhydrid das Bisimidazol 174 und oxidiert es mit Silbertetrafluoroborat bzw. Nitrosyltetrafluoroborat, so isoliert man wiederum das Salz 26 (Spektren, Mischschmelzpunkt). Damit konnte der von SCHELBLE³⁵ vorgeschlagene Mechanismus der Bildung des Fulvaleniumsals 26 durch Oxidation des Imidazols 25 bewiesen werden.

Oxidiert man das erzeugte Bisimidazol 174 mit TCNQ, so gelangt man wieder zum Fulvalenium-dikationsalz, mit TCNQ-Radikalanion als Gegenion. Aus der Elementaranalyse geht hervor, daß zusätzlich ein neutrales Molekül TCNQ in den Kristallverband eingebaut worden ist (spektroskopische Daten siehe Tabelle 22).



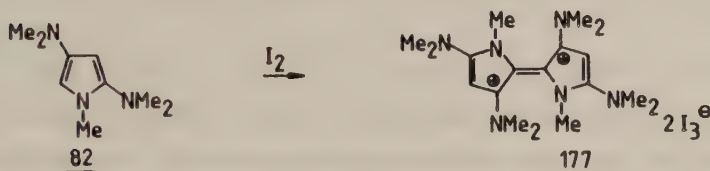
Zur Struktursicherung wurde 176 auch durch Anionenaustausch aus 175 und dem Lithiumsalz des TCNQ-Radikalanions hergestellt. Versuche, durch Komproportionierung aus dem Dikationsalz 26 und frisch erzeugtem Bisimidazol 174 das Radikalkation herzustellen, schlugen fehl. Es konnte immer nur das Dikationsalz 26 isoliert werden.

Tabelle 21: Spektroskopische Daten von 173 und 175

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon)$
<u>175</u>	2.95 s 3H NMe 3.19 s 6H NMe 3.40- 3.49 m 21H NMe	1663 1595	468 (4.37) 363 (4.78) 292 (5.00) (CH ₃ CN)
<u>173</u>	2.89 s 3H NMe 3.13 s 6H NMe ₂ 3.25 s 3H NMe ₂ 2.34 s 3H NMe ₂ 5.53 s 2H C ₅ /C _{5'} -H	2929 1679 1621 1084	268 (4.54) 244 (4.39) (CH ₃ CN)
	$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]$		
<u>173</u>	174.40 s C-2/4 170.80 s C-4/2 68.40 d C-5 40.28 q N(CH ₃) ₂	39.68 q 38.95 q 37.38 q (d ₆ -DMSO)	N(CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₂ NCH ₃
<u>175</u>	170.07 s C-2/4 169.25 s C-4/2 168.86 s C-4'/2' 168.47 s C-2'/4' (CF ₃ COOH)	131.91 s 131.48 s 44.13- 40.71 m	C-5/5' C-5'/5 N(CH ₃) ₂

3.2.2 Oxidation des Bis(dimethylamino)pyrrols 82

Die Oxidation des Pyrrols 82 verlief wesentlich einheitlicher als die des Imidazols 25. Setzt man 82 mit Iod in Methylencchlorid um, so fällt in einer Ausbeute von 81% in feinen roten Nadeln das Fulvaleniumsalz 177 an (spektroskopische Daten siehe Tabelle 22).



Die Elementaranalyse von 177 zeigt an, daß als Gegenionen des Fulvalen-dikation-salzes zwei Triiodidanionen vorliegen. Ähnlich komplexe Iodidanionen wurden bereits bei der Oxidation der Allene 100 mit Iod beobachtet (vgl. 2.4.2).

Im Elektronenspektrum erscheint die längstwellige Absorptionsbande bei 448 nm und liegt damit um 18 nm hypsochrom verschoben gegenüber dem Tetraazaderivat 26.

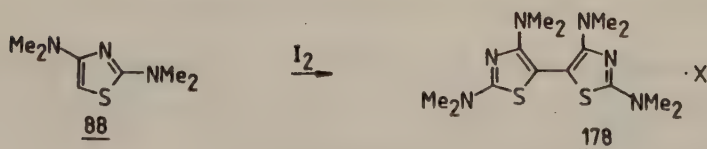
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 177 findet man für die C-Atome der Pyrroleinheiten vier Signale - dabei ein Dublett für die C-3-Atome - was nur mit der symmetrischen Struktur vereinbar ist. Offensichtlich treten in diesem Fall auch keine cis-trans-Isomere auf, wie sie beim entsprechenden Tetraazafulvaleniumsalz 26 beobachtet wurden.

Wie im Falle des Salzes 26 wurde auch für 177 im cyclischen

Voltammogramm nur eine reversible Welle beobachtet, die einem Zweielektronenübergang entspricht. Es gibt also auch hier keine Hinweise auf das Auftreten einer Radikalkationzwischenstufe. Somit können die Salze 26 und 177 nur formal den inversen Weitz-Typen mehrstufiger Redoxsysteme zugeordnet werden.

3.2.3 Zur Oxidation von 2,4-Bis(dimethylamino)thiazol (88)

Läßt man analog zum Imidazol 25 oder zum Pyrrol 82 auch das elektronenreiche Thiazol 88 mit Iod in Methylenchlorid reagieren, so kann man nach chromatographischer Aufarbeitung und mehrmaligem Umkristallisieren eine kristalline blaue Verbindung 178 isolieren, deren Struktur bisher nicht geklärt werden konnte (spektroskopische Daten siehe Tabelle 22).



Die Werte der Elementaranalyse streuen, obwohl nur umkristallisierte Proben mit scharfem Schmelzpunkt eingesetzt wurden, was den Verdacht auf nichtstöchiometrische Einlagerungen nahelegt. Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak als Basispeak; dessen Hochauflösung bestätigt die für M⁺ zugrunde gelegte Summenformel (C₁₄H₂₄N₆S₂).

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man zwei Signale für die Protonen einer rotationsgehinderten Dimethylaminogruppe sowie ein Signal für die Protonen einer nichtgehinderten Dimethylaminogruppe; beide Signale sind gegenüber denen des Ausgangsthiazols geringfügig zu tieferem Feld verschoben.

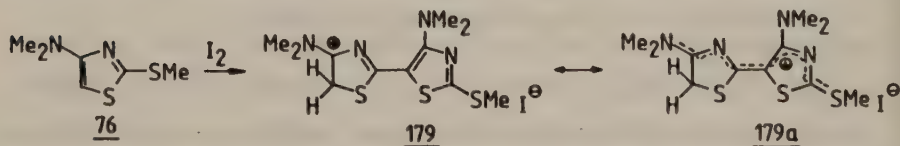
Obwohl die Verbindung 178 gut in Chloroform löslich ist, konnte kein brauchbares ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden. Selbst die Signale für die C-Atome der Dimethylaminogruppen erscheinen nur als strukturiertes Multipllett.

Die längstwellige Absorptionsbande bei 570 nm mit einem Ausläufer bis 660 nm ist allerdings nicht mit der einfachen Bisthiazolstruktur 178 vereinbar. Bisthiazole sind normalerweise farblos bis hellgelb¹⁵⁸.

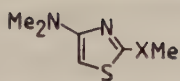
Der Versuch, mittels einer Röntgenstrukturanalyse das Problem zu lösen, scheiterte an der Kristallzüchtung. Die äußerlich brauchbar aussehenden Kristalle waren jedoch im Kristallbau zu inhomogen, so daß keine auswertbaren Reflexe gemessen werden konnten. Beim Versuch, das entstandene blaue Zwischenprodukt mit Silbertetrafluoroborat oder Nitrosyltetrafluoroborat weiterzuoxidieren, verschwand zwar die blaue Farbe und die Lösung färbte sich rotbraun, doch es ließ sich kein zu 26 analoges Dikationsalz isolieren.

3.2.4 Zur Oxidation des Thiazols 76

Die Oxidation des Methylthio-thiazols 76 nahm überraschenderweise einen ganz anderen Verlauf, als die von 25 oder 82. Setzt man 76 in Methylenchlorid mit Iod um, so isoliert man das Salz 179 in einer Ausbeute von 58% in Form brauner Spieße (spektroskopische Daten siehe Tabelle 22).

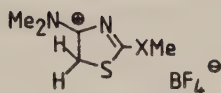


Im ^1H -NMR-Spektrum deutet die Lage aller Signale der Protonen der Dimethylaminogruppen bzw. des Methylthioestes bei tiefem Feld an, daß die positive Ladung - wie in 179a angedeutet - vollständig delokalisiert ist, also quasi ein zweifach verbrücktes Cyaninsalz vorliegt. Für diese Formulierung spricht auch das Elektronenspektrum. Das längstwellige Absorptionsmaximum bei 436 nm ($\lg \epsilon = 4,62$) entspricht der typischen Cyaninbande eines donor-akzeptorsubstituierten Heptamethincyanins¹⁵⁹. Zum Vergleich wurde das Thiazol 76 mit Tetrafluoroborsäure in Methylenchlorid protoniert, wobei das Salz 180 in Form beiger Prismen anfällt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 22).



76 X = S

88 X = NMe



180

a: X = S

b: X = NMe

Die ^1H -NMR-Spektren von 180 und 179 sind weitgehend identisch. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 180 liegt bei 310 nm ($\lg \epsilon = 4,28$). Der Vinylensprung - 180 ist ja das um zwei Vinyleinheiten kürzere Cyaninsystem - beträgt also in diesem Falle nur ca. 60 nm¹⁶⁰.

Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 177, 178 und 179

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>178</u>	3.05 s 3H NMe_2 3.13 s 9H NMe_2 (CDCl_3)	2925 1555	570 (4.06) 310 (4.00) (CHCl_3)
<u>180</u>	2.77 s 3H SMe 3.40 s 3H NMe_2 3.53 s 3H NMe_2 4.93 s,b 2H CH_2	2900 1660 1084	310 (4.28) 289 (4.35) (CH_2Cl_2)
<u>177</u>	3.00 s 6H NMe 3.10 s 12H NMe_2 3.34 s 12H NMe_2 5.90 s 2H $\text{C}_3/3',\text{-H}$	3113 1623 1581	442 (4.62) 363 (4.72) 291 (5.00) (CH_3CN)
	$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ [ppm]		
	168.74 s C-2/4 159.32 s C-4/2 131.51 s C-5 90.62 d C-3	42.56 q 42.10 q 39.92 q	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ N-CH_3

3.3 Oxidation mit TCNQ

3.3.1 Allgemeines

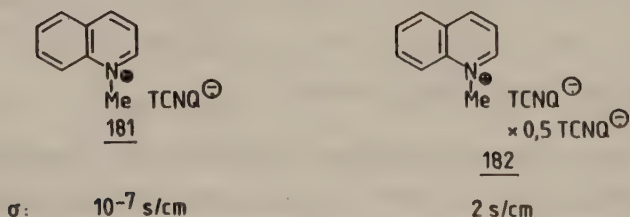
Nachdem gezeigt werden konnte, daß sich elektronenreiche Azole mit Iod oxidieren lassen, sich dabei aber lediglich dimere Reaktionsprodukte isolieren ließen (vgl. 3.2), lag es nahe zu versuchen, durch Oxidation mit TCNQ zu stabilen Primäroxidationsprodukten, sprich Radikationen-Komplexen, zu gelangen.

Seit der Entdeckung des TCNQ³⁸ wurde eine Vielzahl von Komplexen mit vielen Donoren hergestellt und vor allem im Hinblick auf elektrische ihre Leitfähigkeit untersucht. Dabei haben sich im Laufe der Zeit hauptsächlich vier Gruppen von Komplexen herauskristallisiert:

1. Bei reinen CT-Komplexen zwischen Donor und Akzeptor im Verhältnis 1:1 ist die elektrische Leitfähigkeit meist gering (z. B. Pyren-TCNQ-Komplex: $\sigma = 10^{-12} \text{ S/cm}^{145}$).
2. Sehr gute elektrische Leitfähigkeiten wurden bei Komplexen mit partiellem Ladungsübergang gefunden¹⁶¹, wobei als zusätzliches wichtiges Kriterium erfüllt sein muß, daß Donor- und Akzeptormoleküle in getrennten Stapeln kristallisieren^{40c,56}. Beim eingangs bereits erwähnten TTF-TCNQ-Komplex sind diese Forderungen erfüllt; aus IR-Untersuchungen weiß man, daß ca. 60% Ladungsübergang vom TTF-Donorstapel auf den TCNQ-Akzeptorstapel stattgefunden hat¹⁶¹. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen von getrennten TTF/TTF-Radikalkation-Stapeln und TCNQ/TCNQ-Radikalanion-Stapeln¹⁶².

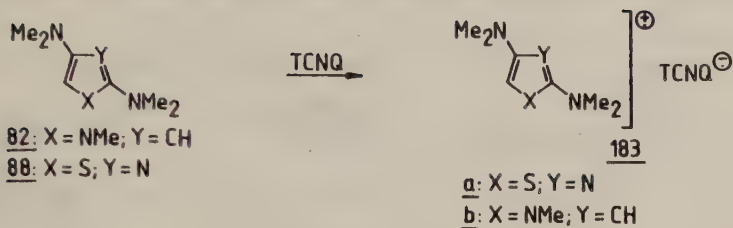
3. Ist der Ladungsübergang zwischen den Donor- bzw. Akzeptorstapeln hingegen vollständig - wie z.B. beim Lithiumsalz des TCNQ-Radikalanions oder beim Salz 181¹⁶³ - so sinkt die Leitfähigkeit wieder, teilweise sogar bis in den Bereich der Isolatoren.

4. Gelingt es, in den 1:1-Komplex 181 zusätzlich neutrales TCNQ einzubauen, wie dies im Salz 182¹⁴⁵ verwirklicht ist, so steigt die Leitfähigkeit infolge des nun möglichen Elektronentransfers zwischen neutralem und anionischem TCNQ wieder drastisch an, wie ein Vergleich von 181 und 182 zeigt.



3.3.2 Herstellung stabiler Radikationen-Komplexe

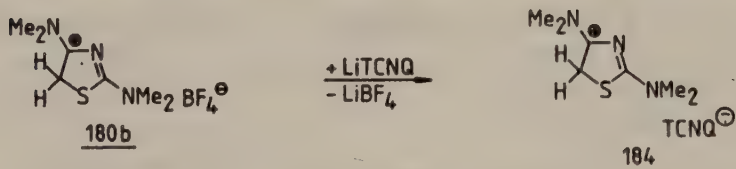
Vereinigt man die heißen Lösungen der Azole 82 und 88 in absolutem Tetrahydrofuran mit jeweils einer heißgesättigten äquimolaren TCNQ-Lösung, so tritt augenblicklich die charakteristische grüne Farbe des TCNQ-Radikalanions auf. Aus diesen Lösungen kristallisieren nach Abkühlen, zum Teil erst nach Einengen der Reaktionslösung, die Radikalsalze 183 in Form dunkelgrüner, metallisch glänzender Nadeln (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23).



Die Elementaranalyse weist die Radikalsalze 183 als 1:1-Komplexe aus, es wurde also kein neutrales TCNQ zusätzlich eingebaut.

Die IR-Spektren der Salze 183 zeigen gut aufgelöste Banden, wie dies bei einfachen TCNQ-Komplexen häufig beobachtet wird¹⁴⁵. Die Nitrilbanden erscheinen jeweils bei 2170 und 2125 cm⁻¹. Die Elektronenspektren zeigen die für das TCNQ-Radikalanion typischen langwelligen Absorptionsbanden¹⁴⁵. Das Verhältnis der Extinktionen der Banden bei 843 nm und der bei 394 nm beträgt, wie für 1:1-Komplexe erwartet, ca. 2:1. Zusätzlich zu den typischen TCNQ-Radkalionbanden finden sich aber auch noch jeweils zwei langwellige Banden (183a: 510 und 630 nm; 183b: 481 und 624 nm), die dem Radikalkationanteil der Salze 183 zugeordnet werden müssen¹⁴⁶. Bei anderen elektronenreichen Heteroaromaten wie Pyrazolen⁹⁶ oder Benzodiazepinen⁹¹ führte die Umsetzung mit TCNQ vermutlich über das Radikalkation letztlich nur zu den protonierten Verbindungen mit TCNQ-Radikalanion als Gegenion. Um dies hier auszuschließen, wurde das Thiazol 88 zuerst mit Tetrafluoroborsäure protoniert und das BF₄-Anion anschließend mit LiTCNQ in das Salz 184

übergeführt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23).



Das Elektronenspektrum von 184 zeigt zwar auch die typischen Banden für das TCNQ-Radikalanion, ist jedoch im Bereich zwischen 450 nm und 650 nm völlig bandenfrei. Damit kann ausgeschlossen werden, daß bei der Oxidation des Thiazols 88 mit TCNQ das entstandene Radikalkation durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel oder den Alkylgruppen der Donormoleküle zum protonierten Thiazoliumsalz 184 weiterreagiert.

Die Oxidation der weniger elektronenreichen Methylthio-thiazole 76 bzw. 89c mit TCNQ führt ebenfalls zu stabilen Radikalionensalzen 185 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23).

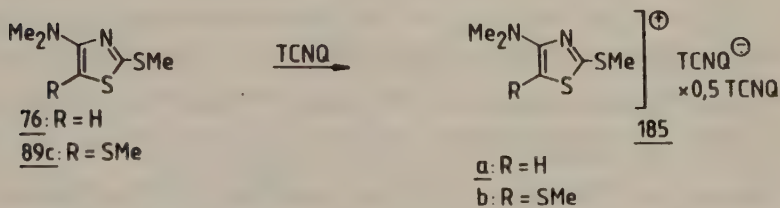


Tabelle 23: Spektroskopische Daten von 183a,b, 184 und 185a,b

Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>183a</u>	2165 2125	845(4.29); 760(3.99); 742(4.05); 726(3.89); 680(3.94); 663(4.02); 630(3.99); 510(3.53); 438(3.87); 420(4.08); 394(4.18); 280(4.17)
<u>183b</u>	2174 2126	843(3.48); 760(3.31); 742(3.37); 726(3.29); 662(3.61); 624(3.61); 481(4.00); 420(3.99); 314(4.30)
<u>184</u>	2184 2151	845(3.63); 761(3.29); 743(3.36); 695(2.85); 680(2,90); 664(2.85); 420(3.41); 408(3.39); 394(3.35)
<u>185a</u>	2185 2147	845(4.32); 760(4.00); 742(4.07); 678(3.60); 663(3.47); 430(4.04); 421(4.27); 394(4.74); 372(4.58); 315(3.93); 281(3.96)
<u>185b</u>	2179 2153	845(4.27); 761(4.03); 742(4.10); 680(3.63); 664(3.55); 574(4.00); 394(4.65); 372(4.50); 305(3.78)

Bereits aus den Elementaranalysen geht hervor, daß es sich nicht wie bei 183 um 1:1-Komplexe handelt, sondern daß zusätzlich 0,5 mol TCNQ in die Kristalle eingebaut wurde.

Die Elektronenspektren zeigen die typischen Absorptionsbanden des TCNQ-Radikalanions. Zusätzlich findet man jedoch jeweils eine sehr intensive Bande bei 394 nm, die das Vorhandensein von neutralem TCNQ anzeigt.

Die Salze 185 gehören somit dem unter 4) beschriebenen Typ von TCNQ-Komplexen an und lassen demzufolge gute Leitfähigkeitseigenschaften erwarten.

3.3.3 Diskussion der Leitfähigkeitswerte der Salze 176, 183 und 185a

Die Leitfähigkeitswerte wurden an Presslingen aus Kristallpulvern der Salze 176, 183 und 185a bei Raumtemperatur (2-Elektrodenmessung, $p = 1800 \text{ kp/cm}^2$) gemessen. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 24 zusammengefaßt. Wenn man berücksichtigt, daß Leitfähigkeitsmessungen an Kristallpulvern um den Faktor $10^2 - 10^3$ niedrigere Werte ergeben als Bestimmungen am Einkristall^{56,145}, so liegen die Werte von 185a in einem beachtlich hohen Bereich, vergleichbar etwa mit der Leitfähigkeit des erwähnten TCNQ-Salzes 182.

a) Herrn Dr. G. Heywang, Bayer AG Leverkusen, danke ich sehr herzlich für die Durchführung der Messungen.

Außerdem fällt der dramatische Anstieg der Leitfähigkeit von 183a zu 185a um den Faktor 10^{10} (!) auf. Offensichtlich kommt es zwischen dem schwächeren Donor 76 und TCNQ nicht wie zwischen 88 und TCNQ zu einem vollständigen Ladungsübergang; zudem trägt sicher der zusätzliche Einbau von neutralem TCNQ zu diesem drastischen Anstieg der Leitfähigkeit bei.

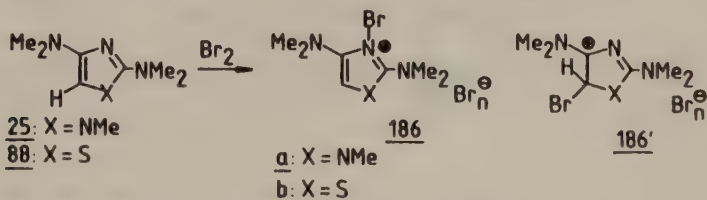
Tabelle 24: Leitfähigkeitswerte von 176, 183 und 185

	σ S/cm
$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{SMe} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \Bigg]^\oplus $ <u>185a</u>	$\text{TCNQ}^\ominus \times 0,5 \text{ TCNQ} \quad 1,2 \cdot 10^{-2}$
$ \begin{array}{c} \text{NMe}_2 \quad \text{Me} \quad \text{NMe}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ \text{Me}_2\text{N} \quad \text{Me} \quad \text{NMe}_2 \end{array} $ <u>176</u>	$2 \text{ TCNQ}^\ominus \times \text{TCNQ} \quad 1,6 \cdot 10^{-3}$
$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{NMe}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \Bigg]^\oplus $ <u>183a</u>	$\text{TCNQ}^\ominus \quad 6,2 \cdot 10^{-12}$

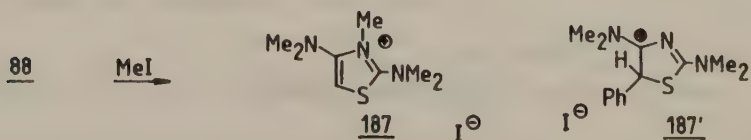
3.4 Oxidation mit Brom

Im Vergleich zu den bisher verwendeten Oxidationsmitteln TCNQ ($E_O = 0,127 \text{ V}$)¹⁴⁵ und Iod ($E_O = 0,57 \text{ V}$)¹⁶³ besitzt Brom ($E_O = 1,07 \text{ V}$)¹⁶³ ein weit höheres Oxidationspotential.

Setzt man die Azole 25 bzw. 88 in Tetrachlorkohlenstoff mit einem Überschuß von Brom um, so isoliert man nicht die entsprechenden Oxidationsprodukte, sondern überraschenderweise die Additionsprodukte 186 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 25).



SCHLBLE³⁵ beobachtete bei der Umsetzung des Thiazols 88 immer nur den Angriff des Elektrophils an C-5; dies scheint eher für die Struktur 186' zu sprechen. Um für 186 eine Modellverbindung zu erhalten, wurde das Thiazol 88 mit Methyljodid zum Salz 187 alkyliert (spektroskopische Daten siehe Tabelle 25).



Dabei geht aus den spektroskopischen Daten von 187 eindeutig hervor, daß der Angriff des Methyljodids am Ring-N-Atom stattgefunden hat. Im ^1H -NMR-Spektrum von 187 erscheint das Signal für die Protonen der N-3-Methylgruppe als Singulett; im Falle einer C-Alkylierung müßte es durch das H-Atom zu einem Dublett aufgespalten werden. Außerdem erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal für C-5 als Dublett bei $\delta = 97,0$ was nur mit der "aromatischen" Struktur 187 vereinbar ist, wie ein Vergleich mit 187'³⁵ zeigt, bei dem das C-5-Atom bei $\delta = 60,3$ absorbiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 186a weist außer den Signalen der Protonen der Dimethylaminogruppen nur ein Singulett für ein Proton auf, das nicht gegen Deuterium ausgetauscht werden kann; dies spricht gegen die Struktur 186a'. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal von C-5 als Dublett bei $\delta = 58,6$ was, verglichen mit 187 bzw. 187', allerdings besser zu 186a' paßt.

Tabelle 25: Spektroskopische Daten von 186a,b und 187

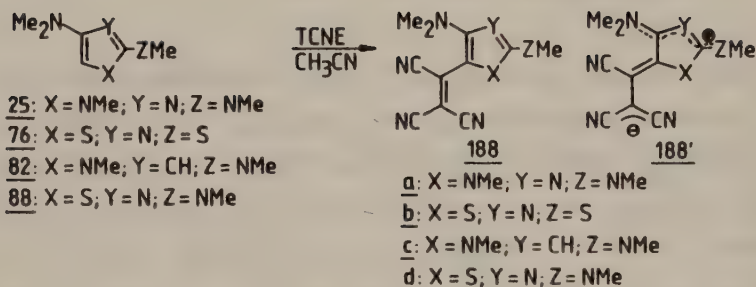
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>186a</u>	3.28 s 3H NMe_2 3.50 s 3H NMe_2 3.55 s 3H NMe_2 3.58 s 3H NMe_2 6,98 s 1H $\text{C}_5\text{-H}$	2960 1660 1595	288 (4.22) (CH_2Cl_2)
<u>186b</u>	3.04 s 3H NMe_2 3.25 s 6H NMe_2 3.34 s 3H NMe_2 3.46 s 3H NMe_2 6,83 s 1H $\text{C}_5\text{-H}$	2935 1676 1617	268 (4.87) (CH_3CN)
<u>187</u>	3.07 s 6H NMe 3.53 s 9H NMe 6.87 s 1H $\text{C}_5\text{-H}$	3000 1600 1074	268 (4.00) (CH_2Cl_2)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>187</u>	169.35 s C-2 149.39 s C-4 97.17 d C-5	54.76 q 41.56- 36.32 m	$\text{N}^+\text{-CH}_3$ NMe_2
<u>186a</u>	177.43 s C-2/4 177.13 s C-4/2 58.60 d C-5	42.74- 40.98 m	 NMe_2

3.5 Reaktionen mit TCNE

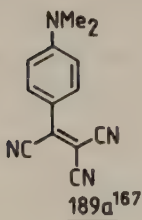
TCNE besitzt ein ähnliches Oxidationspotential wie TCNQ¹¹⁹, wobei TCNQ durchwegs stabilere Komplexe liefert. Andererseits steht bei TCNE die Substitution einer Cyangruppe, also die Übertragung der Tricyanvinylgruppe auf geeignete Donoren im Vordergrund¹⁶⁴. Außerdem ist TCNE befähigt, stabile 1,4-Dipole mit Enaminen¹¹⁸ bzw. wie in Kap. 2.2 gezeigt, auch mit elektronenreichen Allenen, auszubilden.

Die Umsetzung des N,N-Dimethylanilins, das eng mit den beschriebenen elektronenreichen Azolen verwandt ist, mit TCNE wurde als Modellreaktion der elektrophilen aromatischen Substitution intensiv untersucht. Dabei konnte der π -Komplex nachgewiesen¹⁶⁵, der σ -Komplex isoliert werden¹⁶⁶. Letztlich entsteht unter Abspaltung von Blausäure das 4-Tricyanvinyl-Produkt¹⁶⁷.

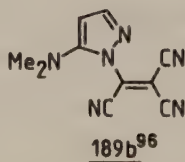
Tropft man zu einer Lösung von TCNE in Acetonitril bei -40°C eine Lösung der Azole in Acetonitril, so färbt sich die Reaktionsmischung für kurze Zeit tiefblau. Bereits beim Auftauen auf Raumtemperatur schlägt die Farbe über grün nach rotbraun um, und nach Abkühlen kristallisieren aus der Reaktionslösung die Tricyanvinylierungsprodukte 188 aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 26).



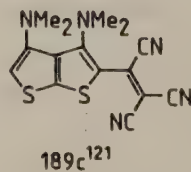
Die Farbveränderungen während der Reaktion lassen darauf schließen, daß im ersten Schritt der Reaktion der π -Komplex gebildet wird, der sich über den σ -Komplex unter Abspaltung von Blausäure zu den Tricyanvinylierungsprodukten 188 umsetzt. Ein ähnliches Verhalten wurde auch von DONDONI¹⁶⁸ bei der Umsetzung von 2-Aminothiazolen mit TCNE beschrieben. Die Signale der Protonen der Dimethylaminogruppen von 188 erscheinen bei $\delta = 3,00 - 3,30$, also bei tiefem Feld, was für eine starke Beteiligung der dipolaren Form 188' am Grundzustand spricht. Formal sind die Tricyanvinylierungsprodukte 188 den Merocyaninen⁸⁹ zuzuordnen. Die längstwelligsten Absorptionsbanden in den Elektronenspektren liegen bei ca. 500 - 530 nm und damit in einem ähnlichen Bereich wie bei den Tricyanvinylierungsprodukten 189a-c.



513



461



560 $\lambda_{\max}$ (nm)

Tabelle 26: Spektroskopische Daten von 188a-d

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{d}_6\text{-DMSO})$ $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon)$
<u>188a</u>	3.13 s 12H NMe ₂ 3.31 s 3H NMe	2190 2171 1654	528 (4.37) 368 (3.82) (CH ₂ Cl ₂)
<u>188b</u>	2.67 s 3H SMe 3.33 s 3H NMe ₂	2207 2198 1580	520 (4.56) 366 (3.88) 315 (3.84) (CH ₂ Cl ₂)
<u>188c</u>	2.90 s 6H NMe ₂ 3.05 s 6H NMe ₂ 3.23 s 3H NMe 5.68 s,b 1H C ₃ -H	2191 2170 1617	527 (4.44) 322 (3.54) 239 (4.20) (CH ₂ Cl ₂)
<u>188d</u>	3.32 s alle H	2200 2180 1625	498 (4.51) 349 (4.43) 313 (4.52) (CH ₂ Cl ₂)

3.6 Meisenheimer-Komplexe

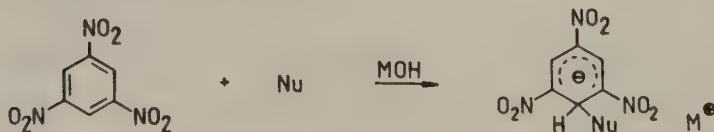
3.6.1 Meisenheimer-Komplexe mit 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB)

3.6.1.1 Allgemeines

TNB bildet mit vielen elektronenreichen Aromaten wie z.B. Triaminobenzolen in Lösung farbige CT-Komplexe^{126,127}. Dabei konnte gezeigt werden, daß zwischen der Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums und der Donorstärke der Aminosubstituenten ein direkter Zusammenhang besteht¹²⁷.

Der CT-Komplex aus zwei Äquivalenten TNB und Tetrakis(dimethylamino)ethylen läßt sich, wie unter 2.2.3 ausgeführt, sogar in kristalliner Form isolieren¹²⁸.

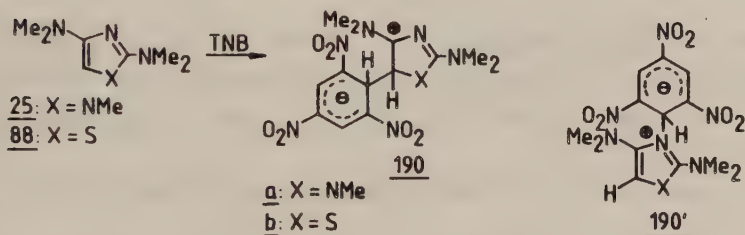
Die Umsetzung von Nukleophilen mit TNB in alkalischem Medium führt zur Ausbildung von Meisenheimer-Komplexen, wobei primäre und sekundäre Amine¹⁷⁰, Alkohole¹⁷¹ und Thiole¹⁷² eingesetzt wurden. Für aktivierte Methyl- bzw. Methylenverbindungen wird die Bildung farbiger Meisenheimer-Komplexe als Nachweisreaktion verwendet¹⁷³.



Meisenheimer-Komplexe sind als Modelle für den σ -Komplex der nukleophilen aromatischen Substitution aktuelle Forschungsgebiete¹⁷⁴.

3.6.1.2 Herstellung

SCHELBLE³⁵ konnte die elektronenreichen Azole 25 und 88 mit TNB umsetzen. Dabei isolierte er in Form purpurfarbener Nadeln die an Luft unbegrenzt haltbaren neuartigen zwitterionischen Meisenheimer-Komplexe 190.



In den ^1H -NMR-Spektren beobachtete er neben den Signalen der Protonen der Dimethylaminogruppen drei Singulets im Verhältnis 2:1:1. Gegen das Vorliegen von 190 spricht, daß keine vicinale Kopplung zwischen H-5 und H-1' zu beobachten war. Deshalb schlug SCHELBLE³⁵ die Struktur 190', also den Angriff des Elektrophils (TNB) am Azol-N-Atom, vor. Um die Struktur zu sichern, wurde ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen, sowie eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

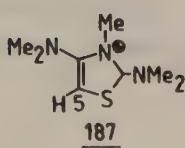
3.6.1.3 ^{13}C -NMR-Spektrum von 190a

Die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums bereitete Schwierigkeiten, da der Meisenheimer-Komplex 190a in allen gängigen deuterierten Lösungsmitteln schwerlöslich ist und sich zudem im Laufe von Stunden langsam zersetzt. Die besten Ergebnisse wurden mit einer kaltgesättigten Lösung von 190a in d_6 -DMSO erzielt (^{13}C -NMR-Daten von 190a siehe Tabelle 27).

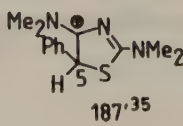
Tabelle 27: ^{13}C -NMR-Daten von 190a (d_6 -DMSO) δ [ppm]

175.43 s C-2/4	128.21 s C-2'/6'
170.80 s C-4/2	126.06 s C-6'/2'
129.91 d C-3'/5'	121.97 s C-4'
128.61 d C-5'/3'	71.42 d C-5

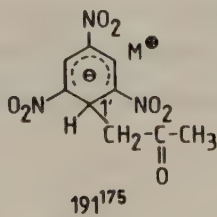
Das Signal von C-5 von 190a bei $\delta = 71,4$ paßt wesentlich besser zum Signal von C-5 des protonierten 2,4-Bis(dimethyl-amino)-5-phenyl-thiazols 188, das bei $\delta = 60,3$ erscheint, als zu dem des N-alkylierten Thiazols 187 bei $\delta = 97,2$. Das Signal von C-1' von 190a liegt offensichtlich unter den Signalen des DMSO ($\delta = 42,7 - 36,4$).



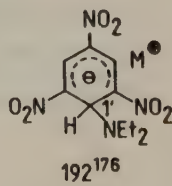
$\text{C}_5: \delta = 97,20$



$\text{C}_5: \delta = 60,28$



$\text{C}_{1'}: \delta = 34,50$



$\text{C}_{1'}: \delta = 53,90$

Das C-1-Signal des TNB-Aceton-Komplexes 191¹⁷⁵ erscheint bei $\delta = 34,5$, während es beim TNB-Amin-Komplex 192¹⁷⁶ bei $\delta = 54,9$ liegt. Für 190' müßte also auch das Signal für C-1' zu sehen sein.

Die ¹³C-NMR-Daten lassen sich zwanglos mit dem C- σ -Komplex 190a vereinbaren; es kann jedoch aufgrund dieser Daten die N- σ -Struktur 190a' nicht hundertprozentig ausgeschlossen werden.

3.6.1.4 Röntgenstrukturanalyse*) von 190a

Geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Lösung von 190a in Aceton auf Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen erhalten.

Die Elementarzelle von 190a gehört dem monoklinen System an.

Gitterkonstanten:

Raumgruppe: P2₁/n

$$a = 7,437$$

$$\alpha = 90,00^\circ$$

$$b = 13,779$$

$$\beta = 77,99^\circ$$

$$c = 17,308$$

$$\gamma = 90,00^\circ$$

Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die Ortsparameter der Atome sind in Tabelle 1/Anhang zusammengefaßt. Die Strukturverfeinerung erfolgte bis zu einem R-Wert von 5,5%.

*) Dr. H. Lotter und Dr. H.-U. Wagner

Abbildung 7: ORTEP-Darstellungen von 190a

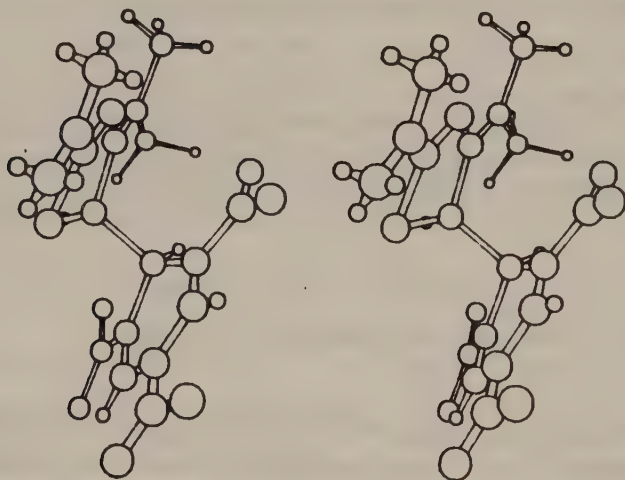
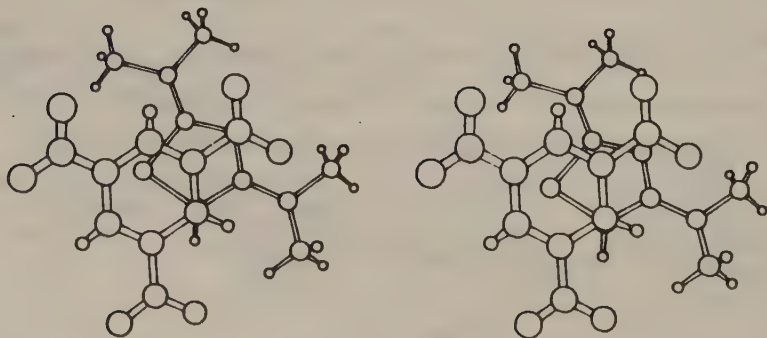


Abbildung 8: Blickrichtung längs der neuen C-C-Bindung



Die Analyse der Kristallstruktur bestätigt die aufgrund des ^{13}C -NMR-Spektrums bereits vermutete Struktur 190a, also den Angriff des TNB an C-5 des Thiazols und nicht wie von SCHELBLE formuliert an N-3. Wie aus Abbildung 7 ersichtlich, liegen im Kristall der anionische Trinitrobenzolring und der kationische Thiazoliumring nicht sandwichartig übereinander, wie man es wegen der Wechselwirkung der positiven mit den negativen Zentren erwarten würde. Stattdessen kommt der anionische Teil des Moleküls so zu liegen, daß ein Sauerstoffatom einer Nitrogruppe direkt auf das kationische Zentrum C-4 des Thiazolrings zeigt und möglicherweise so zur Stabilisierung beiträgt.

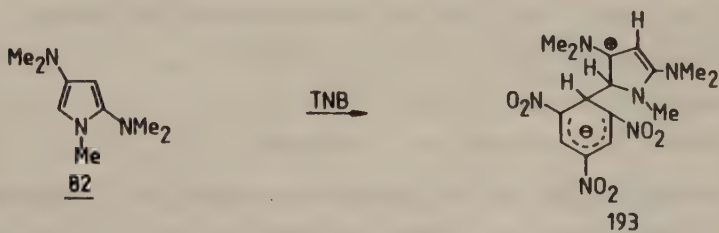
Blickt man in Richtung der neugeknüpften C-C-Bindung auf das Molekül (vgl. Abbildung 8), so erkennt man, daß die "Substituenten" an den Zentren C-1' bzw. C-5 fast eine ideale gestaffelte Konformation einnehmen, woraus folgt, daß der Winkel $\text{H-C}_5\text{-C}_{1'}\text{-H}$ 60° beträgt. Nach der Gleichung von KARPLUS⁷⁷ sinkt bei einem Diederwinkel von 60° die vicinale Kopplung der beteiligten H-Atome im ^1H -NMR-Spektrum unter 2 Hz; damit wird auch verständlich, warum SCHELBLE die Kopplung im ^1H -NMR-Spektrum wegen der verbreiteten Singulett-Signale nicht erkennen konnte und deshalb 190a' als Struktur vorschlug.

Mit den zwitterionischen C-C-verknüpften Meisenheimer-Komplexen 190 ist es erstmals gelungen, den σ -Komplex einer elektrophilen aromatischen Substitution (bezogen auf das elektronenreiche Thiazol) und den einer nukleophilen aroma-

tischen Substitution (bezogen auf TNB) in einem Molekül zu vereinen und durch eine Kristallstrukturanalyse zu charakterisieren.

3.6.1.4 Reaktion des Pyrrols 82 mit TNB

Nach den bisherigen Erfahrungen sollte auch das 2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-pyrrol (82) mit TNB reagieren. Setzt man 82 mit TNB in Methylenchlorid um, so isoliert man in einer Ausbeute von 64% in Form roter, glänzender Nadeln den zu 190 analogen Meisenheimer-Komplex 193 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 28).

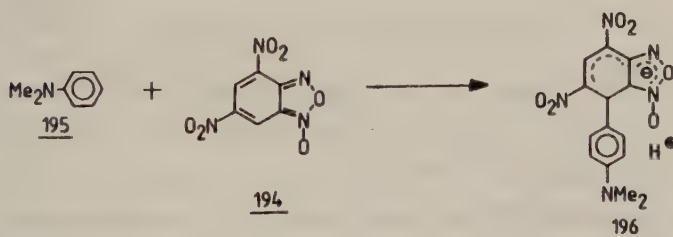


Im ^1H -NMR-Spektrum sieht man neben den Signalen für die Protonen der N-Methylgruppen die erwarteten vier Signale im Verhältnis 2:1:1:1, wobei für H-1' und H-5 erneut nur verbreiterte Signale aber keine deutliche Kopplung beobachtet werden.

3.6.2 Meisenheimer-Komplexe mit 4,6-Dinitrobenzofuroxan (DNBF) (194)

3.6.2.1 Allgemeines

4,6-Dinitrobenzofuroxan (DNBF) ist ein wesentlich stärkeres Elektrophil als TNB^{174c}. So reagiert DNBF mit Wasser oder Alkoholen auch ohne Zusatz von Basen zu den entsprechenden Meisenheimer-Komplexen¹⁷⁷⁻¹⁷⁹. Selbst Anilin reagiert mit DNBF, wobei zuerst der N- σ -Komplex entsteht, der sich aber letztlich in den thermodynamisch stabileren C- σ -Komplex umlagert¹⁷⁷. N,N-Dimethylanilin (195), das mit TNB nur einen schwachen CT-Komplex in Lösung bildet¹²⁶, reagiert mit DNBF glatt in p-Position zum kristallinen Komplex 196¹⁷⁹.



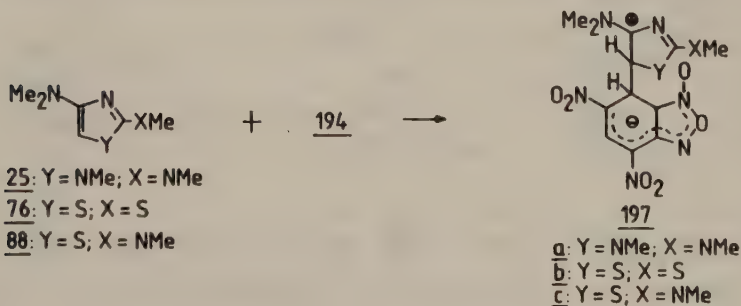
DNBF reagiert auch glatt mit Thiolen, wie z.B. Cystein, das in Lösung einen stabilen, roten Meisenheimer-Komplex bildet¹⁸⁰. Strauss et al.¹⁸⁰ untersuchten deshalb den Einfluß von DNBF auf die Nukleinsäurebiosynthese und stellten dabei fest, daß DNBF ein starker Inhibitor ist, was auf die Ausbildung stabiler Komplexe mit intrazellulären Thiolgruppen zurückzuführen ist.

Selbst mit schwachen Nukleophilen wie Pyrrol, Furan und Thiophen konnte in Lösung die Bildung von Meisenheimer-Komplexen mit DNBF NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden¹⁷⁸.

Deshalb ist auch zu erwarten, daß die elektronenreichen Azole mit DNBF stabile, isolierbare Meisenheimer-Komplexe liefern.

3.6.2.2 Herstellung

Setzt man die Azole 25, 76 und 88 mit den Benzofuroxanen 194 im Methylenchlorid um, so fallen in Form orangeroter Pulver die analysenreinen Meisenheimer-Komplexe 197 aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 28).



Die neuen Meisenheimer-Komplexe 197 lassen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit und Zersetzlichkeit beim Erhitzen in polaren Lösungsmitteln nicht umkristallisieren. Analysenreine Produkte erhält man, wenn die nach dem Vereinigen der Komponenten erhaltenen Niederschläge nacheinander mit Dimethylformamid, Acetonitril, Ethanol und Ether gründlich wäscht und sorgfältig

trocknet. Von 197a konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden, da sich der Komplex ab ca. 100°C explosionsartig zersetzte.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Komplexe 197 konnten ^1H -NMR-Spektren nur durch das Vereinigen äquimolarer Mengen an Azol bzw. Furoxan im NMR-Rohr und sofortigem Messen erhalten werden. Deshalb sind die Signale der Protonen der Dimethylamino- bzw. Methylthiogruppen nicht sicher zuzuordnen, da sie zum Teil von den Signalen der Ausgangsverbindungen überlagert sind. In allen Fällen sieht man für die Protonen an dem C-Atom der neuen Bindung nur verbreiterte Singulets, und nicht die für vicinale Protonen erwarteten Dubletts. Daraus muß man schließen, daß sich die beiden Ringsysteme, wie in den TNB-Komplexen, so anordnen, daß sie bezüglich der neuen C-C-Bindung eine gestaffelte Konformation bilden.

In den Elektronenspektren der Komplexe 197 erscheint die längstwellige Absorptionsbande zwischen 470 und 490 nm und liegt damit in einem Bereich, der für DNBF-Komplexe typisch ist; z.B. absorbiert der N,N-Dimethylanilin-DNBF-Komplex bei 474 nm^{179a}.

Daß auch das am wenigsten elektronenreiche Azol, das 2-Methylthio-1,3-thiazol 76, glatt mit dem Benzofuroxan 194 zum Meisenheimer-Komplex 197c reagiert, wohingegen es mit TNB nur einen schwachen CT-Komplex in Lösung bildet, unterstreicht erneut die wesentlich größere Elektrophilie von DNBF gegenüber TNB.

Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 193, 197a-c

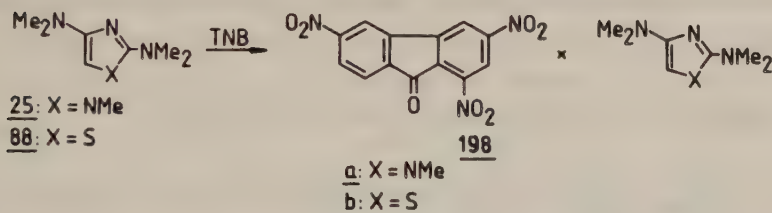
Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{d}_6\text{-DMSO})$ $\delta[\text{ppm}]$				IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon)$
<u>193</u>	2.90	s	6H	NMe	1610	560 (4.01)
	3.26	s	6H	NMe ₂	1490	455 (4.31)
	3.39	s	3H	NMe		302 (4.34)
	4.78	m	1H	H ₅		245(4.28)
	5.13	s	1H	H ₃		(CH ₃ CN)
	5.44	m	1H	H _{1'}		
	8.33	s	2H	H _{3'} /5'		
<u>197a</u>	3.00-					
	3.42	m	15H	NMe	1623	470 (4.39)
	5.13	m	1H	H ₅	1385	335 (4.03)
	5.37	m	1H	H _{7'}		303 (4.04)
	8.63	s	1H	H _{5'}		(DMF)
	5.13	s	1H	H-3		(CH ₃ CN)
<u>197b</u>	2.56	s	3H	SMe	1645	485 (4.53)
	2.85	s	6H	NMe ₂	1615	362 (3.89)
	5.45	m	1H	H ₅	1440	300 (4.12)
	5.95	m	1H	H _{7'}		(DMF)
	8.55	s	1H	H _{5'}		
	8.55	s	1H	H _{5'}		
<u>197c</u>	3.11-					
	3.58	m	12H	NMe	1623	482 (4.52)
	5.80	m	1H	H ₅	1605	362 (3.75)
	6.13	m	1H	H _{7'}	1440	(DMF)
	8.53	s	1H	H _{5'}		

3.6.3 Meisenheimer-Komplexe mit 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF)

TNF bildet mit vielen Aromaten kristalline π -Komplexe, die häufig einen sehr scharfen Schmelzpunkt aufweisen und deshalb - ähnlich wie die Pikrate - zur Charakterisierung vieler organischer Verbindungen verwendet werden¹⁸¹.

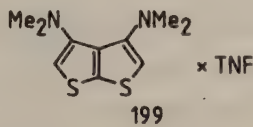
Diese Komplexe können auch zur Reinigung organischer Verbindungen eingesetzt werden, da sie auf aktiviertem Aluminiumoxid wieder in die Einzelkomponenten gespalten werden¹⁸¹.

Setzt man die Azole 25 und 88 in Methylenchlorid mit TNF um, so fallen bereits während der Reaktion aus der tiefgrünen Reaktionslösung die Komplexe 198 in Form schwarzgrüner Pulver aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 29).



Die Komplexe 198 konnten nicht umkristallisiert werden; zur Reinigung wurden sie, wie unter 3.6.2.2 beschrieben, gewaschen und sorgfältig getrocknet. Trotzdem weicht bei 198a der C-Wert in der Elementaranalyse um 0,83% vom berechneten Wert ab. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 198 selbst in Dimethylformamid konnten keine brauchbaren ¹H-NMR-Spektren erhalten werden. In den Elektronenspektren erscheinen die längstwelligen Absorptionsbanden als breite, intensitätsschwache,

konzentrationsabhängige Banden bei ca. 590 nm. Dies läßt darauf schließen, daß es sich bei 198 um CT-Komplexe handelt. Dagegen spricht allerdings das IR-Spektrum, das nicht der Überlagerung der Einzelspektren entspricht, wie dies zum Beispiel für den CT-Komplex 199⁹⁴ gefunden wurde.



Die typischen Banden für die aromatischen H-Atome des TNF bei 3100 cm^{-1} sind in 198 ebenso verschwunden, wie die Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} . Dies könnte bedeuten, daß 198 im kristallinen Zustand als σ -Komplex vorliegt, der in Lösung zum CT-Komplex dissoziiert oder zumindest mit ihm im Gleichgewicht steht.

Tabelle 29: Spektroskopische Daten von 198a,b

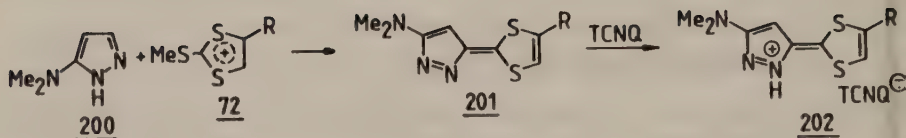
Verb.	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon)$
<u>198a</u>	2930 1675 1613	595(3.20);470(3.39);350 sh (3.91) 270(4.41);(DMF, konzentrationsunabhängig) 630; 495; 370 sh; 350; 338; 318; 280; (CHCl_3 , qualitativ)
<u>198b</u>	2915 1675 1588	600(3.19);505(3.55);360 sh (3.99) 270(4.38);(DMF, konzentrationsunabhängig)

3.7 Fulvalenium-Salze

3.7.1 Allgemeines

Die Entdeckung, daß sich Tetrathiafulvalen (TTF) mit TCNQ leicht zu einem Radikationenkomplex oxidieren läßt, der eine hohe elektrische Leitfähigkeit zeigt^{39,40}, stimulierte die Suche nach neuen Donormolekülen. Dabei standen vor allem Heteroanaloge der Heptafulvalene im Vordergrund⁴¹, wohingegen Derivate der Sesquifulvalene weniger beachtet wurden. Eine generell anwendbare Synthese für Sesquifulvalene wurde von GOMPPER und Mitarbeitern¹⁸²⁻¹⁸⁴ entwickelt. Sie setzten dabei Dithioliumsalze mit Cyclopentadieniden oder elektronenreichen Heterocyclen um und konnten dadurch neben dem Grundkörper der 1,3-Dithiafulvalene auch eine Vielzahl von Azaderivaten herstellen. Dieses Syntheseprinzip wurde inzwischen auch von anderen Autoren zur Herstellung von Heterofulvalenen¹⁸⁵ genutzt.

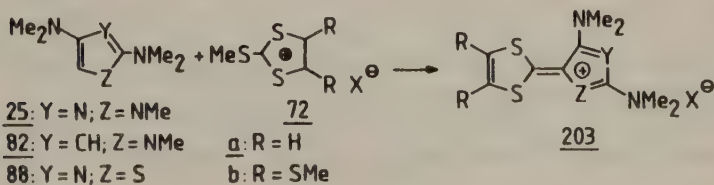
Durch Umsetzen der donorsubstituierten Pyrazole 200 mit den 2-Methylthio-dithioliumsalzen 72 gelang erstmals die Herstellung der elektronenreichen Fulvalenen 201, die sich mit TCNQ auch oxidieren ließen⁹⁶. Dabei blieb die Reaktion aber nicht auf der Stufe der Eielektronenübertragung stehen, sondern das Radikalkation reagierte unter Aufnahme eines H-Atoms zum protonierten Fulvaleniumsalz 202 mit TCNQ-Radikalanion weiter.



Obwohl die Oxidationsprodukte der Fulvalene 201 also nicht als Radikationenkomplexe vorliegen, zeigen die Salze 202 zum Teil erstaunlich hohe Leitfähigkeiten⁹⁶. Es war deshalb nahe-liegend, auch die elektronenreichen Azole mit Dithioliumsalzen zu Dithiafulvaleniums Salzen zu kuppeln und zu versuchen, daraus durch Austausch des Gegenions möglichst komplexe Fulvalenium-TCNQ-Salze herzustellen und auf ihre Leitfähigkeit hin zu prüfen.

3.7.2 Herstellung

Erhitzt man die Azole 25, 82 bzw. 88 mit den Dithioliumsalzen 72 in Acetonitril, so fallen nach Abkühlen der Reaktionslösung in guten Ausbeuten die Fulvaleniums Salze 203 in Form gelber bis oranger Nadeln aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 30).



203	a	b	c	d	e	f	g	h
Y	N	CH	N	N	CH	N	CH	N
Z	NMe	NMe	S	NMe	NMe	S	NMe	S
R	H	H	H	SMe	SMe	SMe	SMe	H
X	I [⊖]	I [⊖]	I [⊖]	BF ₄ [⊖]	BF ₄ [⊖]	BF ₄ [⊖]	TCNQ [⊖]	TCNQ [⊖]

Die Signale der Protonen der Dimethylaminogruppen im Azolteil liegen zwischen $\delta = 3,10$ und $3,40$ und damit bei relativ tiefem Feld. Das deutet daraufhin, daß der Azolteil in den Salzen 203 sehr viel der positiven Ladung übernimmt; es erscheint daher gerechtfertigt, 203 als Fulvaleniumsalze 203A zu formulieren und nicht als dithiolosubstituierte Azole 203B.



Mit der Fulvalenium-Form 203A sind auch die Elektronenspektren gut vereinbar. Die längstwelligsten Absorptionsbanden liegen zwischen 420 und 440 nm und damit in einem Bereich, der auch für die Fulvaleniumsalze 204a,b gefunden wurde.

Die für die Salze 203 gemessenen Leitfähigkeiten liegen im Bereich von 10^{-6} - 10^{-7} S/cm und sind damit um den Faktor 100 - 1000 kleiner als die der Salze 202.

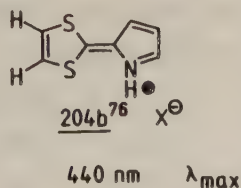
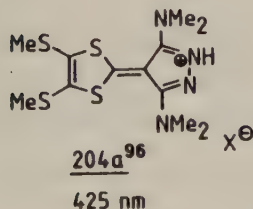


Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 203a-h

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>203a</u>	3.20 s 6H NMe_2 3.30 s 6H NMe_2 3.50 s 3H NMe 7.38 s 2H $\text{H}_4'/5'$	3050 2950 1631 1572	418 (4.42) 315 (4.01) 246 (4.24) (CH_3CN)
<u>203b</u>	2.85 s 6H NMe_2 3.13 s 6H NMe_2 3.40 s 3H NMe 5.83 s 1H H_3 7.43 s 2H $\text{H}_4'/5'$	3068 2983 1612 1552	433 (4.45) 340 (4.37) 246 (4.29) (CH_3CN)
<u>203c</u>	3.28 s 9H NMe_2 3.40 s 3H NMe_2 7.95 s 2H $\text{H}_4'/5'$	3072 3027 1616 1554	435 (4.34) 323 (3.95) 244 (4.21) (CH_3CN)
<u>203d</u>	2.50 s 3H SMe 2.54 s 3.18 s 6H NMe_2 3.28 s 6H NMe_2 3.41 s 3H NMe	2929 1653 1592 1054	425 (4.39) 310 (4.12) 210 (4.31) (CH_3CN)

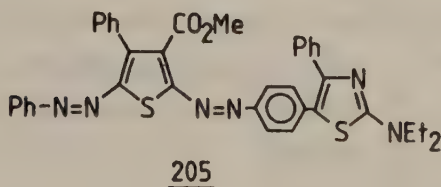
Tabelle 30: Fortsetzung

<u>203e</u>	2.43 s 6H SMe	2950	437 (4.41)
	2.85 s 6H NMe ₂	1635	320 (3.81)
	3.20 s 6H NMe ₂	1084	(CH ₃ CN)
	3.38 s 3H NMe		
	5.55 s 1H H-3		
<u>203f</u>	2.55 s 6H SMe	2925	443 (4.34)
	3.25 s 3H NMe ₂	1626	320 (4.11)
	3.30 s 6H NMe ₂	1576	(CH ₃ CN)
	3.41 s 3H NMe ₂	1084	
Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)	
<u>203g</u>	2922 2178 2153 1610	843(4.61);820(4.44);760(4.28);742(4.35); 680(3.88);665(3.79);435(4.64);420(4.68); (CH ₃ CN)	
<u>203h</u>	2929 2179 2153 1616	842(4.64);820(4.48);760(4.29);742(4.36); 680(3.88);665(3.79);435(4.62);422(4.66); 330 (3.99) (CH ₃ CN)	

3.8 Azofarbstoffe

3.8.1 Allgemeines

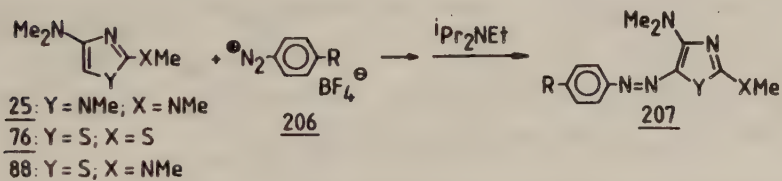
Aufgrund der guten färberischen Eigenschaften haben in den letzten Jahren zunehmend Azofarbstoffe aus Aminoazolen Interesse gefunden¹⁵⁶. Thiazolderivate können z.B. sowohl als Diazo- wie als Kupplungskomponente mit Erfolg in der Farbstoffsynthese verwendet werden¹⁸⁷. Azofarbstoffe auf Azolbasis zeichnen sich meist durch hervorragende Lichtechtheiten und gutes Aufziehvermögen auf die Faser aus¹⁸⁸. Als typisches Beispiel sei der Grün-Farbstoff 205 für Polyesterfasern genannt¹⁸⁹.



Es war daher naheliegend, auch die Azole 25, 76 und 88 auf ihr Potential als Kupplungskomponente hin zu untersuchen.

3.8.2 Herstellung

Durch Kupplung der Azole 25, 76 bzw. 88 mit den aromatischen Diazoniumsalzen 206 sind die Azofarbstoffe 207 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 32) zugänglich. Dabei bewährte sich nur die Verwendung der Diazonium-tetrafluoroborate in wasserfreiem Acetonitril. Die übliche Methode, mit den Diazoniumchloriden in verdünnter Mineralsäure zu arbeiten, führte nicht zu den Kupplungsprodukten.



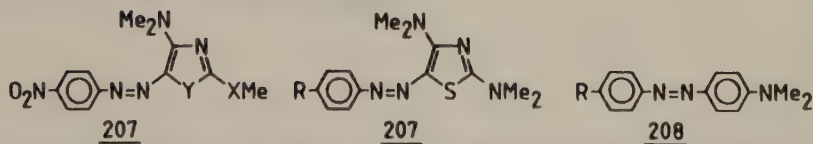
<u>207</u>	a	b	c	d	e	f	g
X	NMe	NMe	S	NMe	S	NMe	S
Y	NMe	S	S	S	S	S	S
R	NO ₂	NO ₂	NO ₂	Cl	Cl	OMe	OMe

Die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima in den Elektrospektren von Azofarbstoffen $R-N=N-R'$ hängt stark von den Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften der Substituenten R und R' ab^{89,190}. Besonders langwellige Absorptionsbanden ergeben sich, wenn R ein starker Akzeptor und gleichzeitig R' ein starker Donor ist.

Wie bereits mehrfach ausgeführt, sind die elektronenreichen Azole in ihrer Reaktivität mit N,N-Dimethylanilin vergleichbar. Wie aus Tabelle 31 hervorgeht, sind die Azolteile in 207 verglichen mit dem N,N-Dimethylanilin stärkere Donoren. Für $R = \text{NO}_2$ absorbieren die Azolazofarbstoffe ca. 60 - 80 nm bathochromer als die Azoverbindungen 208. Die Abstufung innerhalb der Azolreihe ist bedeutend geringer; hier beträgt die bathochrome Verschiebung in der Reihe Imidazol > Thiazol > SMe-Thiazol jeweils ca. 15 nm.

Hält man den Azolteil konstant und variiert den Substituenten R im Phenylring, so daß die Akzeptorstärke zunimmt, (207f, 207d, 207b), so stellt man eine ähnliche Abstufung der bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums fest wie bei den Azofarbstoffen 208.

Tabelle 31: Längstwellige Absorptionsmaxima der Azofarbstoffe 207 und 208⁸⁹. [nm]



R =

<u>a</u>	559	545	NO_2	475
<u>b</u>	473	473	Cl	417
<u>c</u>	471	471	OMe	407

Tabelle 32: Spektroskopische Daten von 207a-g

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>207a</u>	3.10 s 6H NMe_2 3.37 s 6H NMe_2 3.55 s 3H NMe 7.02 d; $J=9\text{Hz}$; 2H $\text{H}_2'/6'$ 7.88 d; $J=9\text{Hz}$; 2H $\text{H}_3'/5'$	2924 1624 1577 1314	559 (4.72) 373 (3.77) 324 (4.09) (CHCl_3)
<u>207b</u>	3.22 s 6H NMe_2 3.46 s 6H NMe_2 7.15 d; $J=9\text{Hz}$; 2H $\text{H}_2'/6'$ 7.94 d; $J=9\text{Hz}$; 2H $\text{H}_3'/5'$	2919 1583 1495 1330	545 (4.52) 433 (3.72) 328 (3.66) (CHCl_3)
<u>207c</u>	2.73 s 3H SMe 3.53 s 6H NMe_2 7.53 d; $J=9\text{Hz}$; 2H $\text{H}_2'/6'$ 8.20 d; $J=9\text{Hz}$; 2H $\text{H}_3'/5'$	2924 1572 1490	532 (4.62) 343 (4.06) (CHCl_3)
<u>207d</u>	3.21 s 6H NMe_2 3.40 s 6H NMe_2 7.15 s 4H arom. H	2920 1592 1562	473 (4.56) 312 (4.16) 260 (3.99) (CHCl_3)

Tabelle 31: Fortsetzung

<u>207e</u>	2.67 s 3H SMe	2929	483 (4.49)
	3.41 s 6H NMe ₂	1579	322 (4.12)
	7.32 s 4H arom. H		244 (4.18) (CHCl ₃)
<u>207f</u>	3.12 s 6H NMe ₂	2927	471 (4.55)
	3.37 s 6H NMe ₂	1590	307 (4.16)
	3.68 s 3H OMe	1560	(CHCl ₃)
	6.92 d; J=8Hz; 2H H ₂ ' / 6' a)		
	7.19 d; J=8Hz; 2H H ₃ ' / 5' a)		
<u>207g</u>	2.65 s 3H SMe	2918	480 (4.41)
	3.37 s 6H NMe ₂	1577	320 (4.01)
	3.70 s 3H OMe		302 (4.00)
	6.85 d; J=8Hz; 2H H ₂ ' / 6' a)		(CHCl ₃)
	7.35 d; J=8Hz; 2H H ₃ ' / 5' a)		
	a) Zuordnung unsicher		

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Geräte

¹H-Kernresonanzspektrometer EM 360 (Varian; 60 MHz) und WP 80 (Bruker; 80 MHz)

¹³C-Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker; 80 MHz)

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Perkin-Elmer)

UV/VIS-Spektrometer DMR 10 (Zeiss)

Cyclisches Voltammeter CV 1B (Bioanalytical Systems Inc.)

Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Büchi); die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften^{193,194} absolutiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben, sind die Chemikalien im Handel erhältlich.

1. 1-Dimethylamino-3,3-di(methylthio)-N,N-dimethyl-2-azapropeniminium-iodid (50)

Zu einer Suspension von 0,50 g (21 mmol) Natriumhydrid in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 2.5 ml (20 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylguanidin getropft und die Mischung 1 h gerührt. Anschließend wurden unter Kühlung auf 0°C 6 ml (100 mmol) Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft die Mischung bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 1 h) bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 7 ml (122 mmol) Methyliodid langsam zugetropft und die Mischung 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der verbliebene feste Rückstand mit 150 ml Chloroform unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die organische Phase wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit Ether überschichtet. Ausb. 6,10 g (88%); farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 148-149°C.

$C_8H_{18}N_3S_2I$ (347.28)

Ber. C 27.67 H 5.22 N 12.10

Gef. C 27.93 H 5.21 N 11.96

2. 1,3,3-Tris(methylthio)-N,N-dimethyl-2-azapropeniminium-iodid (52)

Wie unter 1) beschrieben aus 1,00 g (42 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, 2,00 g (19 mmol) N,N-Dimethylthioharnstoff¹³⁵, 6,00 ml (100 mmol) Schwefelkohlenstoff und 7,00 ml (112 mmol) Methyliodid. Ausb. 5,12 g (77%); farblose Nadeln, Schmp. 157-158°C (aus 2-Propanol).

$C_7H_{15}N_2S_3I$ (350.31)

Ber. C 24.00 H 4.32 N 8.00

Gef. C 24.18 H 4.24 N 7.81

3. 4-Amino-6-dimethylamino-2-methylthio-1,3,5-triazin (57)

1,75 g (5 mmol) 52, 1,20 g (12,5 mmol) Guanidinhydrochlorid und 0,90 g (16 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 50 ml Ethanol gelöst, die Mischung 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde in 50 ml Wasser aufgeschlämmt, mit 1N-Salzsäure angesäuert und die wässrige Phase anschließend mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0,60 g (65%); farblose Quader, Schmp. 208-209°C.

$C_6H_{11}N_5S$ (185.25)

Ber. C 38.90 H 5.98 N 37.81

Gef. C 38.99 H 5.98 N 37.68

4. 1-Dimethylamino-3,3-di(methylthio)-N,N-dimethylpropeniminium-iodid (59)

Wie unter 1) beschrieben, aus 2,28 g (20 mmol) 40¹³⁶, 0,60 g (25 mmol) Natriumhydrid, 3,00 ml (50 mmol) Schwefelkohlenstoff und 3,10 ml (50 mmol) Methyljodid. Ausb. 5,26 g (76%); gelb-orange Nadeln, Schmp. 134-135°C (aus 2-Propanol).

$C_9H_{19}N_2S_2I$ (346.31)

Ber. C 31.21 H 5.53 N 8.09

Gef. C 31.49 H 5.46 N 7.89

5. N,N,N',N'-Tetramethyl-2-[4,5-di(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden]acetamidinium-tetrafluoroborat (66a)

Zu einer Lösung von 13,12 g (40 mmol) 64a¹³⁷ in 50 ml wasserfreiem Chloroform wurden 4,56 g (40 mmol) 40¹³⁶, gelöst in 10 ml Chloroform, getropft und die Mischung 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das zurückgebliebene rote Öl noch ca. 1 h lang bei 70-80°C Wasserbadtemp. gehalten. Nach dem Erkalten wurde der halbfeste, zähe Kristallbrei auf einer Tonplatte von anhaftenden, öligen Bestandteilen befreit und die zurückgebliebene Kristallmasse aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 8,99 g (57%); gelborange Nadeln, Schmp. 148-149°C.

$C_{11}H_{19}N_2S_4BF_4$ (394.33)

Ber. C 33.50 H 4.86 N 7.13

Gef. C 33.95 H 4.75 N 6.91

6. N,N,N',N'-Tetramethyl-2-(1,3-dithiol-2-yliden)-acetamidinium-iodid (66b)

Wie unter 5) beschrieben aus 2,28 g (20 mmol) 40¹³⁶ und 5,52 g (20 mmol) 65b¹³⁸ in 40 ml wasserfreiem Chloroform. Ausb. 2,54 g (37%); rote Rhomben, Schmp. 152-153°C (aus EtOH).

$C_9H_{15}N_2S_2I$ (342.25)

Ber. C 31.58 H 4.42 N 8.19

Gef. C 31.62 H 4.47 N 8.06

7. 2-[(1,3-Dithiol-2-yliden)methyl]-1,3-dithiolium-iodid
(73a)

2,04 g (7,4 mmol) 72a¹³⁸, 0,39 g (3,7 mmol) Malonsäure und 0,30 g (3,7 mmol) Natriumacetat wurden in 40 ml wasserfreiem Eisessig gelöst und die Mischung 16 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde das ausgefallene Pulver abgesaugt, mit viel Wasser und Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.17 g (13%); feine, grün glänzende Nadelchen, Schmp. 110–111°C.

$C_7H_5S_4I$ (344.26)

Ber. C 24.42 H 1.46 S 37.25

Gef. C 24.82 H 1.54 S 37.25

8. 2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)methyl]-1,3-benzodithiolium-tetrafluoroborat (73b)

Wie unter 7) beschrieben, aus 11,46 g (40 mmol) 72b¹³⁹, 2,08 g (20 mmol) Malonsäure und 3,26 g (40 mmol) Natriumacetat in 120 ml wasserfreiem Eisessig. Ausb. 5,74 g (71%); feine, rote Nadeln, Schmp. 300°C (aus Acetonitril).

$C_{15}H_9S_4BF_4$ (404.29)

Ber. C 44.56 H 2.24

Gef. C 44.43 H 2.16

9. 4,5-Di(methylthio)-2-{[4,5-di(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden]methyl}-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat (73c)

Wie unter 7) beschrieben, aus 9,85 g (30 mmol) 72c¹³⁷, 1,56 g (15 mmol) Malonsäure und 2,09 g (30 mmol) Natriumacetat in 70 ml wasserfreiem Eisessig. Ausb. 4,20 g (57%); kupferglänzende Nadeln, Schmp. 164-165°C (aus Acetonitril/Ether).

$C_{11}H_{13}S_8BF_4$ (488.51)

Ber. C 27.05 H 2.68

Gef. C 27.16 H 2.79

10. 4,5-Ethylendithio-2-{[4,5-(ethyldithio)-1,3-dithiol-2-yliden]methyl}-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat (73d)

Wie unter 7) beschrieben, aus 1,63 g (5 mmol) 72d¹⁴⁰, 0,26 g (2,5 mmol) Malonsäure und 0,41 g Natriumacetat in 30 ml wasserfreiem Eisessig. Ausb. 1,10 g (85%); goldglänzende grüne Nadelchen, Schmp. 247-248°C u. Zers. (aus Acetonitril).

$C_{11}H_9S_8BF_4$ (484.48)

Ber. C 27.27 H 1.87

Gef. C 27.51 H 1.88

11. 4-Dimethylamino-2-methylthio-1,3-thiazol (76)

Zu einer Lösung von 2,81 g (25 mmol) Kalium-tert.-butylat in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden unter Eiskühlung 6,95 g (20 mmol) 50 gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp.

wurde das Gemisch 16 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 2,85 g (82%); fahlgelbe Flüssigkeit, Sdp. 78-81°C/0,01 Torr.

$C_6H_{10}N_2S_2$ (174.29)

Ber. C 41.35 H 5.78 N 16.07

Gef. C 41.82 H 5.84 N 15.92

12. 2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-pyrrol (82)

5,98 g (20 mmol) 43c wurden in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In die heiße Lösung wurden portionsweise 2,47 g (22 mmol) Kalium-tert.-butylat eingetragen und das Gemisch 16 h lang weiter unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Ölvakuum destilliert. Ausb. 2,58 g (77%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 53-55°C/0,01 Torr.

$C_9H_{17}N_3$ (167.25)

Ber. C 64.63 H 10.24 N 25.12

Gef. C 64.64 H 10.35 N 25.09

13. 3-Dimethylamino-1,3-di(methylthio)-N,N-dimethyl-propeniminium-iodid (83)

Zu einer Suspension von 0,50 g (21 mmol) Natriumhydrid in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 3,25 g (20 mmol) 46⁷² gegeben und bis zum Ende der Gasentwicklung bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wurden 3,12 ml (50 mmol) Methyljodid zugetropft und die Mischung 16 h lang bei Raum-

temp. gerührt. Aufarbeitung wie unter 1) beschrieben ergab 4,36 g (63%) gelborange Kristalle⁷³, Schmp. 113-114°C.

14. 4-Dimethylamino-2-methylthio-1-methyl-pyrrol (84)

Wie unter 12) beschrieben, aus 5,19 g (15 mmol) 83 und 1,85 g (16,5 mmol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 1,69 g (66%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 60-62°C/0,01 Torr.

$C_8H_{14}N_2S$ (170.27)

Ber. C 56.43 H 8.29 N 16.45

Gef. C 53.93 H 8.22 N 14.35

15. 2,4-Bis(dimethylamino)-5-methylthio-1,3-thiazol (89a)

Zu einer Suspension von 3,92 g (20 mmol) 85⁹³ in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 6,84 g (40 mmol) 88a^{35a} in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid zugetropft und die Mischung 2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausb. 3,70 g (86%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 87-90°C/0,01 Torr. Der Destillationsrückstand wurde aus 2-Propanol umkristallisiert und als protoniertes Thiazol 90a identifiziert^{35a} (¹H-MNR-Spektrum).

$C_8H_{15}N_3S_2$ (217.34)

Ber. C 44.21 H 6.96 N 19.33

Gef. C 44.72 H 7.07 N 19.17

16. 2,4-Bis(dimethylamino)-5-methylthio-1-methylimidazol (89b)

Wie unter 15) beschrieben, aus 3,92 g (20 mmol) 85⁹³ und 6,73 g (40 mmol) 88b in 60 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 3,17 g (74%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 75-77°C/0,01 Torr.

$C_9H_{18}N_4S$ (214.33)

Ber. C 50.44 H 8.46 N 26.14

Gef. C 51.62 H 8.87 N 26.44

17. 4-Dimethylamino-2,5-di(methylthio)-1,3-thiazol (89c)

Wie unter 15) beschrieben, aus 3,92 g (20 mmol) 85⁹³ und 6,97 g (40 mmol) 76 in 60 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 3,61 g (82%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 88-90°C/0,01 Torr.

$C_7H_{12}N_2S_3$ (220.37)

Ber. C 38.15 H 5.49 N 12.71

Gef. C 38.59 H 5.56 N 12.47

18. 4-Dimethylamino-5,5-di(methylthio)-N,N-dimethyl-1,3-thiazolin-2-iminium-tetrafluoroborat (91a)

a) Zu einer Lösung von 1,96 g (10 mmol) 85⁹³ in 40 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 2,17 g (10 mmol) 89a, gelöst in 10 ml Acetonitril, getropft und die Mischung 2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Die trübe Lösung wurde filtriert und mit Ether überschichtet. Ausb. 1,95 g (57%); farblose, derbe Spieße, Schmp. 160-161°C (aus Ethanol).

$C_9H_{18}N_3S_3BF_4$ (351.25)

Ber. C 30.78 H 5.17 N 11.96

Gef. C 31.07 H 5.31 N 11.48

b) Zu einer Suspension von 1,96 g (10 mmol) 85⁹³ in 80 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 1,71 g (10 mmol) 88a, gelöst in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid, getropft und die Mischung 2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde filtriert und die Lösung mit Ether überschichtet. Ausb. 1,26 g (37%), Schmp. 160-161°C.

19. 4-Dimethylamino-5,5-di(methylthio)-1-methyl-N,N-di-methyl-imidazolin-2-iminium-tetrafluoroborat (91b)

a) Wie unter 18a) beschrieben aus 1,96 g (10 mmol) 85⁹³ und 2,14 g (10 mmol) 89b in 50 ml wasserfreiem Acetonitril. Ausb. 2,19 g (63%); feine, farblose Plättchen (aus Methylenchlorid-Ether), Schmp. 159-160°C.

$C_{10}H_{21}N_4S_2BF_4$ (348.23)

Ber. C 34.49 H 6.08 N 16.09

Gef. C 34.62 H 6.17 N 16.19

b) Wie unter 18b) beschrieben aus 1,96 g (10 mmol) 85⁹³ und 1,68 g (10 mmol) 88b in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 1,36 g (39%), Schmp. 159-160°C.

20. 1,1,3-Tris(dimethylamino)-3-methylthio-allen (100a)

Zu einer Suspension von 0,53 g (22 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 6,06 g (20 mmol) 43d²⁷ portionsweise zugegeben und die Mischung bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (ca. 2 h).

Anschließend wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausb. 3,36 g (78%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 92-94°C/0,01 Torr.

$C_{10}H_{21}N_3S$ (215.36)

Ber. C 55.77 H 9.83 N 19.51

Gef. C 56.30 H 9.73 N 19.36

21. 1,1-Bis(dimethylamino)-3,3-di(methylthio)-allen (100b)

Wie unter 20) beschrieben, aus 0,53 g (22 mmol) Natriumhydrid und 6,91 g (20 mmol) 59 in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 3,97 g (91%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 87-90°C/0,01 Torr.

$C_9H_{18}N_2S_2$ (218.37)

Ber. C 49.50 H 8.31 N 12.83

Gef. C 49.53 H 8.26 N 12.69

22. [1-Dimethylamino-3,3-di(methylthio)-N,N-dimethyl]-propen-iminium-2-yl]-tetracyanethanid (121b)

Zu einer Lösung von 0,64 g (5 mmol) TCNE in 20 ml wasserfreiem Acetonitril werden bei -30°C 1,09 g (5 mmol) 100b in 10 ml wasserfreiem Ether getropft und die Mischung 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende feste Rückstand wird zweimal aus 2-Propanol umkristallisiert. Ausb. 0,82 g (47%); dunkelviolette Flitter, Schmp. 159-160°C.

$C_{15}H_{18}N_6S_2$ (346.47)

Ber. C 52,00 H 5.24 N 24.26

Gef. C 52.69 H 5.07 N 24.21

23. [1-Dimethylamino-3,3-bis(dimethylamino)-N,N-dimethylpropeniminium-2-yl]-tetracyanethanid (121a)

Wie unter 22) beschrieben aus 0,64 g (5 mmol) TCNE und 1,06 g (5 mmol) 15a. Das nach der analogen Aufarbeitung verbleibende rote Öl wird an Kieselgel mit Aceton chromatographiert und die 2. Fraktion aus Aceton/Ether umgefällt. Ausb. 0,66 g (39%); rotes Öl, das sich nicht weiter reinigen ließ und nur spektroskopisch charakterisiert wurde (siehe Tabelle 14).

24. [1,3-Bis(dimethylamino)-3-methylthio-N,N-dimethylpropeniminium-2-yl]-7,7,8,8-tetracyanochinodimethanid (133a)

Zu einer Lösung von 0,40 g (2 mmol) TCNQ^{38} in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde bei 60°C eine Lösung von 0,43 g (2 mmol) 100a in 10 ml Tetrahydrofuran getropft und die Mischung langsam auf Raumtemp. abgekühlt. Das ausgefallene grüngelbe Kristallpulver wurde abgesaugt und zweimal unter Zusatz von Aktivkohle aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,53 g (63%); gelbe Nadelchen, Schmp. 163-164°C

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{S}$ (419.54)

Ber. C 62.98 H 6.01 N 23.37

Gef. C 61.63 H 6.09 N 23.45

25. [1-Dimethylamino-3,3-di(methylthio)-N,N-dimethylpropeniminium-2-yl]-7,7,8,8-tetracyanochinodimethanid (133b)

Wie unter 24) beschrieben, aus 0,44 g (2 mmol) 100b und 0,4 g

(2 mmol) TCNQ³⁸. Ausb. 0,54 g (64%); gelborange Nadeln, Schmp. 216-217°C (aus Acetonitril/Essigester).

C₂₁H₂₂N₆S₂ (422.57)

Ber. C 59.69 H 5.25 N 19.89 S 15.17

Gef. C 59.48 H 5.38 N 19.80 S 15.25

26. [1,3,3-Tris(dimethylamino)-N,N-dimethyl-propeninium-2-yl]-7,7,8,8-tetracyanochinodimethanid (134)

Wie unter 24) beschrieben aus 0,61 g (3 mmol) TCNQ³⁸ in 30 ml wasserfreiem Acetonitril und 0,64 g (3 mmol) 15a. Zum Umkristallisieren wurde das angefallene grünlich gelbe Pulver zweimal mit heißem Acetonitril extrahiert. Ausb. 0,71 g (57%); gelbes Pulver, Schmp. >260°C u. Zers.

C₂₃H₂₈N₈ (416.53)

Ber. C 66.32 H 6.78 N 26.90

Gef. C 65.37 H 5.95 N 25.69

27. 3(7,8,8-Tricyan-p-chinodimethan-7-yl)-1,1,4,4-tetakis(dimethylamino)but-3-ensäurenitril (135)

Zu einer Lösung von 0,4 g (2 mmol) TCNQ³⁸ in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde bei 60°C eine Lösung von 0,42 g (2 mmol) 15a in 10 ml Tetrahydrofuran getropft, die Mischung langsam abgekühlt und zur Vervollständigung der Kristallisation 24 h lang bei 7°C aufbewahrt. Das ausgefallene blaue Kristallpulver wurde abgesaugt und mit wasserfreiem Tetrahydrofuran und Ether gewaschen. Ausb. 0,44 g (53%); feinkristallines, blaues Pulver, Schmp. 154-156°C.

$C_{23}H_{28}N_8$ (416.53)

Ber. C 66.32 H 6.78 N 26.90

Gef. C 64.05 H 7.26 N 23.00

28. 2(7,8,8-Tricyan-p-chinodimethan-7-yl)-1,1-bis(dimethylamino)ethylen (137)

Zu einer Lösung von 1,02 g (5 mmol) TCNQ³⁸ in 30 ml wasserfreiem Acetonitril wurde bei 60°C eine Lösung von 0,57 g (5 mmol) 40¹³⁶ in 10 ml Acetonitril getropft und die Mischung langsam abgekühlt. Das ausgefallene blaugraue Pulver wurde zum Umkristallisieren mit heißem Aceton extrahiert. Ausb. 0,45 g (28%); blaue Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. >280°C u. Zers.

$C_{17}H_{17}N_5$ (291.35)

Ber. C 70.08 H 5.88 N 24.04

Gef. C 70.27 H 5.92 N 24.05

29. [1,3,3-Tris(dimethylamino)-N,N-dimethyl-propeniminium-2-yl]-1,3,5-trinitro-cyclohexa-2,4-dien-1-id (139a)

Zu einer Lösung von 0,85 g (4 mmol) Trinitrobenzol (TNB) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde bei 0°C eine Lösung von 0,85 g (4 mmol) 15a in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft, die Mischung 5 h lang bei Raumtemp. gerührt und zur Vervollständigung der Kristallisation 16 h lang bei 7°C aufbewahrt. Das ausgefallene violettschwarze Pulver wurde zum Umkristallisieren zweimal mit heißem Aceton extrahiert. Ausb. 0,92 g (54%); grüne, schwarzglänzende, feine Nadelchen, Schmp. 214-215°C u. Zers.

$C_{17}H_{27}N_7O_6$ (425.44)

Ber. C 48.00 H 6.40 N 23.04

Gef. C 48.44 H 6.34 N 22.88

30. [1,3-Bis(dimethylamino)-3-methylthio-N,N-dimethylpropeniminium-2-yl]-1,3,5-trinitro-cyclohexa-2,4-dien-1-id (139b)

Wie unter 29) beschrieben, aus 0,64 g (3 mmol) TNB und 0,65 g (3 mmol) 100a. Ausb. 0,64 g (50%); gold-grün glänzende Mikroplättchen, Schmp. 190-191°C.

$C_{16}H_{24}N_6O_6S$ (428.46)

Ber. C 44.85 H 5.65 N 19.61 S 7.48

Gef. C 44.95 H 5.70 N 19.39 S 7.58

31. [1-Dimethylamino-3,3-di(methylthio)-N,N-dimethylpropeniminium-2-yl]-1,3,5-trinitro-cyclohexa-2,4-dien-1-id (139c)

Wie unter 29) beschrieben, aus 0,42 g (2 mmol) TNB und 0,44 g (2 mmol) 100b. Ausb. 0,6 g (70%); violette Nadeln, Schmp. 171-172°C (aus Aceton).

$C_{15}H_{21}N_5S_2O_6$ (431.48)

Ber. C 41.76 H 4.91 N 16.23

Gef. C 42.05 H 4.88 N 15.92

32. [3,3-Bis(dimethylamino)-N,N-dimethyl-2-methylthio-thiocarbonyl-propeniminium-1-yl]-trimethylammonium-bis(tetrafluoroborat) (140)

Zu einer Lösung von 3 ml Schwefelkohlenstoff in 30 ml wasserfreiem Ether wurde eine Lösung von 0,71 g (3,3 mmol) 100b in 5 ml Ether getropft. Der ausgefallene rote Dipol wurde abgefrittet, mit wasserfreiem Ether gewaschen, getrocknet und in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Diese Lösung wurde bei 0°C zu einer Suspension von 1,1 g Trimethyloxonium-tetrafluoroborat¹⁶⁹ in 20 ml Methylenchlorid getropft und 16 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das nach Überschichten mit 20 ml Ether ausgefallene Pulver wurde abgesaugt und aus Acetonitril/Ether umgefällt. Ausb. 1,3 g (80%); gelbe Quader, Schmp. 216,5-218°C.

$C_{14}H_{30}N_4S_2B_2F_8$ (492.16)

Ber. C 34.17 H 6.14 N 11.38

Gef. C 34.13 H 5.92 N 11.18

33. 2-[1-Dimethylamino-3,3-di(methylthio)-N,N-dimethylpropeniminium-2-yl]-4,5-di(methylthio)-1,3-dithiolium-bis(tetrafluoroborat) (142)

Zu einer Suspension von 1,64 g (5 mmol) 72c¹³⁷ in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde bei -30°C eine Lösung von 0,54 g (2,5 mmol) 100b in 5 ml Tetrahydrofuran getropft und die Mischung 2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 5 ml Chloroform zur Kristallisation gebracht. Der abgesaugte Kristallbrei wurde aus wenig Aceton umkristallisiert. Ausb. 1,67 g (55%); rote Mikronadeln, Schmp. 184-185°C.

$C_{14}H_{24}N_2S_6B_2F_8$ (586.34)

Ber. C 28.68 H 4.13 N 4.78

Gef. C 28.76 H 4.11 N 4.96

34. 2,2'-Bis[1,3-bis(dimethylamino-3-methylthio-propeniminium)]-di(iodid) X I_2 (145a)

Zu einer Lösung von 1,08 g (5 mmol) 100a in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde bei 0°C eine Lösung von 1,27 g (5 mmol) Iod in 30 ml Tetrahydrofuran getropft und die Mischung 16 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene gelbe Pulver wurde abgesaugt und zweimal aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 1,03 g (44%); gelbe Quader, Schmp. 120-121,5°C.

$C_{20}H_{42}N_6S_2J_4$ (938.31)

Ber. C 25.60 H 4.51 N 8.96

Gef. C 25.61 H 4.70 N 8.94

35. 2,2'-Bis[1-Dimethylamino-3,3-di(methylthio)-propeniminium]-di(iodid) X I_2 (145b)

Wie unter 34) beschrieben aus 1,09 g (5 mmol) 100b und 1,27 g (5 mmol) Iod. Ausb. 1,44 g (61%); hellgelbe Spieße, Schmp. 170-171°C u. Zers. (aus Ethanol).

$C_{18}H_{36}N_4S_4I_4$ (944.37)

Ber. C 22.89 H 3.84 N 5.93

Gef. C 23.05 H 3.86 N 5.59

36. 2,2'Bis(N,N,N',N'-tetramethyl-2[4,5-di(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden]acetimidinium)-bis(7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid) (151)

Zu einer Suspension von 0,26 g (11 mmol) Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden unter Rühren bei Raumtemp. portionsweise 3,94 g (10 mmol) 66a gegeben und die Mischung anschließend 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom Unlöslichen abgefrittet und die Lösung über 10 g Kieselgel filtriert. Die so erhaltene rote Lösung wurde bei 60°C zu 0,61 g (3 mmol) TCNQ³⁸, gelöst in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, getropft, die Mischung eine halbe Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt und anschließend langsam abgekühlt. Das ausgefallene violette Kristallpulver wurde zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1,56 g (45%); weinrote Nadeln, Schmp. 222-224°C.

C₅₈H₄₈N₁₆S₈ (122.61)

Ber. C 56.84 H 3.95 N 18.29

Gef. C 56.84 H 3.99 N 18.64

37. N,N,N',N'-Tetramethyl-2-[4,5-di(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden]acetamidinium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (152)

Zu einer Lösung von 1,18 g (3 mmol) 66a in 30 ml Acetonitril wurden 0,63 g (3 mmol) LiTCNQ³⁸, gelöst in 15 ml Wasser, getropft, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit wenig Acetonitril, Wasser und Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1,04 g (68%); violette Plättchen, Schmp. 166,5-167,5°C.

$C_{23}H_{23}N_6S_4$ (511,72)

Ber. C 53.99 H 4.53 N 16.42

Gef. C 53.89 H 4.40 N 16.34

38. 2,2'-Bis{N,N,N',N'-tetramethyl-2[4,5-di(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden]acetamidinium}-bis(tetrafluoroborat) (153)

Wie unter 36) beschrieben aus 0,13 g (5,5 mmol) Natriumhydrid, 1,97 g 66a und 0,41 g (2 mmol) Nitrosyl-tetrafluoroborat. Von der nach der Filtration über Kieselgel erhaltenen Lösung wurde das Lösungsmittel verdampft und der verbliebene Rückstand in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Die Lösung wurde zu einer Suspension von 0,41 g (2 mmol) Nitrosyl-tetrafluoroborat in 25 ml Methylenchlorid getropft, das Gemisch 1 h lang bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Die so erhaltene rote Lösung wurde mit Ether überschichtet. Ausb. 0,24 g (15%); rote Nadelchen, mit schwarzem Oberflächenglanz, Schmp. 168-169°C (Methylenchlorid/Ether).

$C_{22}H_{36}N_4S_8B_2F_8$ (786.67)

Ber. C 33.61 H 4.61 N 7.12

Gef. C 33.69 H 4.76 N 6.92

39. 3,3,4,4,5,5,6,6-Tetrakis(dimemethylthio-vinylendimercapto)-1,2-dimethylencyclobutan (157)

Zu einer Suspension von 0,13 g (5,5 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden portionsweise 2,44 g (5 mmol) 73c gegeben, die Mischung 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der verbliebene, zähe rote Rück-

stand wurde mit 50 ml Hexan aufgekocht, die organische Phase abfiltriert und langsam abgekühlt. Ausb. 0,28 g (14%); burgunderrote Nadelchen, Schmp. 132-133°C. u. Zers.

$C_{22}H_{24}S_{16}$ (801.39)

Ber. C 32.97 H 3.02 S 64.01

Gef. C 32.63 H 2.96 S 64.13

40. 2,2'-Bis{[4,5-di(methylthio)-2-(4,5-di(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden)methyl-1,3-dithiolium}-bis(tetrafluoroborat) (161)

Zu einer Suspension von 0,26 g (11 mmol) Natriumhydrid in 30 ml THF wurden portionsweise 4,89 g (10 mmol) 73c gegeben und das Gemisch 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde abgefrittet und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der verbliebene Rückstand wurde in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid aufgenommen, bei -30°C zu einer Suspension von 0,61 g (5,2 mmol) Nitrosyl-tetrafluoroborat in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft und die Mischung 2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde mit Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und anschließend mit 20 ml Ether überschichtet. Ausb. 1,56 g (37%); bronzefarbene Nadeln, Schmp. >260°C.

$C_{22}H_{48}S_{16}B_2F_8$ (975.00)

Ber. C 27.10 H 2.48

Gef. C 27.26 H 2.67

41. 2,2'-Bis{[4,5-di(methylthio)-2-(4,5-di(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden)methyl-1,3-dithiolium]-bis(7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid) (162)

a) Zu einer Suspension von 0,13 g (5,5 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden portionsweise 2,44 g (5 mmol) 73c gegeben, das Gemisch 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; anschließend wurde vom Unlöslichen abgefrittet. Das rote Filtrat wurde zu einer 60°C heißen Lösung von 0,61 g (3 mmol) TCNQ³⁸ getropft und die Mischung langsam abgekühlt. Das ausgefallene, violette Pulver wurde zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1,60 g (48%); kupferfarbene Nadelchen, Schmp. ab 185°C u. Zers.

$C_{46}H_{32}N_8S_{16}$ (1209.77)

Ber. C 45.67 H 2.67 N 9.26

Gef. C 45.65 H 2.78 N 9.26

b) Wie unter 37) beschrieben aus 0,98 g (1 mmol) 161 in 30 ml Acetonitril und 0,42 g (2 mmol) LiTCNQ³⁸. Ausb. 0,92 g (76%); rotglänzende Nadeln, Schmp. ab 183°C u. Zers. (IR-Spektren).

42. 4,5-Di(methylthio)-2-{[4,5-di(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden)methyl-1,3-dithiolium]-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (167)

Wie unter 37) beschrieben aus 0,49 g (1 mmol) 73c und 0,21 g (1 mmol) LiTCNQ³⁸. Ausb. 0,31 g (51%); blauschwarzes Pulver, Schmp. 202-203°C.

$C_{23}H_{17}N_4S_8$ (605.88)

Ber. C 45.60 H 2.82 N 9.25

Gef. C 45.92 H 2.88 N 9.26

43. Bis-(4-dimethylamino-1-methyl-N,N-dimethyl-3-imidazolin-5-yliden-2-iminium)-bis(trijodid) (175)

Zu einer Lösung von 1,68 g (10 mmol) 25^{35a} in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei 0°C 2,54 g (20 mmol) Iod, gelöst in 50 ml Methylenchlorid, langsam zugetropft und die Mischung 2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene feinkristalline Niederschlag wurde zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 2,11 g (77%); orangerote Nadelchen, Schmp. 202-203°.

$C_{16}H_{30}N_8J_6$ (1095.89)

Ber. C 17.54 H 2.76 N 10.22

Gef. C 17.76 H 2.86 N 10.14

44. 5,5'-Bis(4-dimethylamino-1-methyl-N,N-dimethyl-3-imidazolin-2-iminium)-bis(tetrafluoroborat) (173)

Zu einer Suspension von 5,48 g (5 mmol) 175 in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemp. eine frisch bereitete Lösung von 30 mmol Natriumdihydronaphthalid (3,85 g Naphthalin, 0,7 g Natrium) getropft und das Gemisch 1 h lang gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der verbleibende Rückstand in Methylenchlorid aufgeschlämmt, eine halbe Stunde kräftig gerührt und das Gemisch anschließend abfiltriert. Zu der so erhaltenen gelben Lösung wurden bei Raumtemp. 1,92 g (12 mmol) Tetrafluoroborsäure-diethyletherat, gelöst in 10 ml Methylen-

chlorid, langsam zugetropft und die Mischung noch 1 h lang gerührt. Der ausgefallene feinkristalline Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus Acetonitril/ Ether umkristallisiert. Ausb. 2,22 g (87%); hellbraune, derbe Spieße, Schmp. $>270^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{B}_2\text{F}_8$ (510.10)

Ber. C 37.67 H 6.32 N 21.97

Gef. C 37.77 H 6.22 N 21.85

45. Bis-(4-dimethylamino-1-methyl-N,N-dimethyl-3-imidazolin-5-yliden-2-iminium)-bis-7,7,8,8-tetracyano-p-chino-dimethanid x TCNQ (176)

a) Zu einer Suspension von 0,1 g (4 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 1,02 g (2 mmol) 173 gegeben und die Mischung eine viertel Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde abgefrittet, das Filtrat zu einer 60°C heißen Lösung von 1,00 g (4 mmol) TCNQ^{38} in 40 ml Tetrahydrofuran getropft und das Gemisch langsam abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1,10 g (74%); violettes Pulver, Schmp. ab 220°C u. Zers.

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_{16}$ (742.85)

Ber. C 65.95 H 4.47 N 29.58

Gef. C 65.90 H 4.42 N 30.24

b) Wie unter 37) beschrieben aus 2,18 g (2 mmol) 175 und 1,26 g (6 mmol) LiTCNQ^{38} . Ausb. 1,27 g (86%); rotviolett Pulver, Schmp. ab 217°C u. Zers. .

46. Bis-(4-dimethylamino-1-methyl-N,N-dimethyl-3-pyrrolin-5-yliden-2-iminium)-bis(trijodid) (177)

Wie unter 43) beschrieben aus 0,84 g (5 mmol) 82 und 2,54 g (10 mmol) Iod. Ausb. 1,10 g (81%); braune Kristalle, Schmp. 194-195°C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_{32}N_6J_6$ (1093.92)

Ber. C 19.76 H 2.95 N 7.68

Gef. C 20.01 H 2.99 N 7.48

47. Iodoxidationsprodukt von 88 (178)

Zu einer Lösung von 1,71 g (10 mmol) 88 in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei 0°C 2,54 g (10 mmol) Iod, gelöst in 40 ml Methylenchlorid, getropft und die Mischung 4 h lang bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde zweimal mit gesättigter, wäßriger Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbliebene blaue Rückstand wurde zweimal an Kieselgel mit Essigester chromatographiert und anschließend aus einem Essigester/2-Propanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

48. 2(4-Dimethylamino-2-methylthio-1,3-thiazol-5-yl)-N,N-dimethyl-3-thiazolin-4-iminium-tetrafluoroborat (179)

Zu einer Lösung von 1,74 g (10 mmol) 76 in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 2,53 g (10 mmol) Iod, gelöst in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid, getropft und die Mischung 3 h

lang bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt, der ölige Rückstand mit wenig Essigester zur Kristallisation gebracht und zweimal aus wenig Aceton umkristallisiert. Ausb. 1,25 g (58%); braune Spiesse, Schmp. ab 178°C u. Zers.

$C_{11}H_{17}N_4S_3J$ (428.31)

Ber. C 30.85 H 4.00 N 13.08

Gef. C 31.07 H 3.60 N 13.30

49. 2-Methylthio-N,N-dimethyl-3-thiazolin-4-iminium-tetrafluoroborat (180)

Zu einer Lösung von 1,74 g (10 mmol) 76 in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei 0°C 1,92 g (12 mmol) Tetrafluoroborsäure-diethyletherat, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, getropft und das Gemisch 1 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene, gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 2,23 g (85%); beige Prismen, Schmp. 142-143°C u. Zers.

$C_6H_{11}N_2S_2BF_4$ (262.09)

Ber. C 27.50 H 4.23 N 10.69

Gef. C 27.57 H 4.21 N 10.71

50. [2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-thiazolium]-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (183a)

Zu einer Lösung von 0,41 g (2 mmol) TCNQ³⁸ in 20 ml wasser-

freiem Acetonitril wurden 0,34 g (2 mmol) 88, gelöst in 5 ml Acetonitril, getropft und die Mischung langsam abgekühlt. Nach mehrtägigem Stehen bei 7°C kristallisierte aus der Reaktionslösung ein feinkristallines, dunkelgrünes Pulver. Ausb. 0,32 g (42%); Schmp. 170-175°C u. Zers.

C₁₉H₁₇N₇S (375.5)

Ber. C 60.78 H 4.56 N 26.11

Gef. C 61.11 H 4.98 N 25.96

51. [2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-pyrrolium]-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (183b)

Zu einer Lösung von 0,41 g (2 mmol) TCNQ³⁸ in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei 60°C 0,42 g (2,5 mmol) 82, gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran, getropft und die Mischung langsam abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus wenig Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,39 g (53%); grüne, glänzende Nadeln, Schmp. >150°C (Subl.).

C₂₁H₂₁N₇ (371.44)

Ber. C 67.91 H 5.70 N 26.40

Gef. C 67.05 H 5.95 N 25.92

52. 4-Dimethylamino-N,N-dimethyl-1,3-thiozolin-2-iminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (184)

Wie unter 37) beschrieben aus 0,52 g (2 mmol) 180b^{35a} und 0,42 g (2 mmol) LiTCNQ³⁸. Ausb. 0,40 g (53%); grünes Pulver, Schmp. 180-181°C (aus Acetonitril).

$C_{19}H_{18}N_7S$ (376.46)

Ber. C 60.62 H 4.82 N 26.04

Gef. C 60.83 H 4.94 N 25.77

53. (4-Dimethylamino-2-methylthio-1,3-thiazolium)-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid x 0,5 TCNQ (185a)

Wie unter 52) beschrieben aus 0,61 g (3 mmol) $TCNQ^{38}$ und 0,35 g (2 mmol) 76. Ausb. 0,36 g (37%); blaue Nadeln, Schmp. 168-170°C (aus Acetonitril).

$C_{24}H_{16}N_8S_2$ (480.56)

Ber. C 59.98 H 3.36 N 23.32

Gef. C 59.83 H 3.69 N 23.21

54. [4-Dimethylamino-2,5-di(methylthio)-1,3-thiazolium]-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid x 0,5 TCNQ (185b)

Wie unter 52) beschrieben aus 0,44 g (2 mmol) 89c und 0,41 g (2 mmol) $TCNQ^{38}$. Ausb. 0,48 g (46%); dunkelblaues Pulver, Schmp. ab 202°C u. Zers. (aus Acetonitril).

$C_{25}H_{18}N_8S_3$ (526.65)

Ber. C 57.02 H 3.44 N 21.27

Gef. C 57.41 H 3.77 N 21.27

55. N-Brom-2,4-bis(dimethylamino)-1,3-thiazolium-tribromid
(186a)

Zu einer Lösung von 0,86 g (5 mmol) 88^{35a} in 20 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff wurden bei 0°C 0,5 ml (10 mmol) Brom, gelöst in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff, getropft und das Gemisch 1 h lang bei Raumtemp. gerührt. Vom ölig ausgefallenen Produkt wurde die überstehende Lösung abgegossen, der verbliebene Rückstand mit Ether gewaschen und schließlich in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung mit Ether überschichtet. Ausb. 1,87 g (76%); gelbe Nadeln, Schmp. 85-86°C (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_7H_{13}N_3SBr_4$ (490.88)

Ber. C 17.13 H 2.67 N 8.56

Gef. C 17.43 H 2.77 N 8.63

56. N-Brom-2,4-bis(dimethylamino)-1-methyl-imdazolium-
bromid x 0,5 Br₂ (186b)

Wie unter 56) beschrieben aus 0,84 g (5 mmol) 25^{35a} und 0,5 ml (10 mmol) Brom. Ausb. 1,45 g (72%); gelbes Pulver, Schmp. 276-277°C (aus Methylenchlorid/Ether).

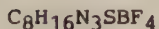
$C_8H_{16}N_4Br_3$ (407.96)

Ber. C 23.53 H 3.95 N 13.73

Gef. C 24.00 H 4.07 N 12.95

57. 4-Dimethylamino-N,N-dimethyl-3-methylthiazolin-4-iminium-tetrafluoroborat (187)

Zu einer Suspension von 1,50 g (10 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat¹⁶⁹ in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei 0°C 1,71 g (10 mmol) 88, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, getropft und die Mischung 1 h lang bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat mit 20 ml Ether überschichtet. Ausb. 1,70 g (62%); farblose Schuppen, Schmp. 185-186°C (aus Methylenchlorid).

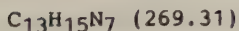


Ber. C 35.18 H 5.90 N 15.39

Gef. C 35.25 H 5.96 N 15.41

58. 2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-5-tricyanvinylimidazol (188a)

Zu einer Lösung von 0,84 g (5 mmol) 25^{35a} in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 0,64 g (5 mmol) TCNE, gelöst in 10 ml wasserfreiem Acetonitril, getropft, die Mischung 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wurde an Kieselgel (Essigester) chromatographiert und anschließend zweimal aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0,62 g (46%); weinrote Quader, Schmp. 163-163,5°C.



Ber. C 57.98 H 5.61 N 36.41

Gef. C 58.22 H 5.80 N 36.30

59. 4-Dimethylamino-2-methylthio-5-tricyanvinyl-1,2-thiazol (188b)

Wie unter 58) beschrieben aus 0,87 g (5 mmol) 76 und 0,64 g (5 mmol) TCNE. Ausb. 0,81 g (59%); rote Nadeln, Schmp. 160-161°C (aus Essigester).

$C_{11}H_9N_5S$ (275.36)

Ber. C 47.98 H 3.29 N 25.43

Gef. C 48.21 H 3.45 N 25.29

60. 2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-5-tricyanvinyl-pyrrol (188c)

Wie unter 58) beschrieben aus 0,84 g (5 mmol) 82 und 0,64 g (5 mmol) TCNE. Ausb. 0,32 g (24%); rote, grünschimmernde Nadeln, Schmp. 170-171°C (aus Essigester).

$C_{14}H_{16}N_6$ (268.32)

Ber. C 62.67 H 6.01 N 31.32

Gef. C 62.60 H 6.04 N 31.24

61. 2,4-Bis(dimethylamino)-5-tricyanvinyl-1,3-thiazol (188d)

Wie unter 58) beschrieben aus 0,86 g (5 mmol) 88^{35a} und 0,64 g (5 mmol) TCNE. Ausb. 0,89 g (65%); weinrote, blauschimmernde Nadeln, Schmp. 245-246°C (aus Acetonitril).

$C_{12}H_{12}N_6S$ (272.34)

Ber. C 52.93 H 4.44 N 30.96

Gef. C 52.91 H 4.31 N 30.70

62. 6-[2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-pyrrol-5-io]-
1,3,5-trinitro-cyclohexa-2,4-dien-1-id (193)

Zu einer Lösung von 0,67 g (3 mmol) TNB in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei 0°C 0,50 g (5 mmol) 82, gelöst in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid zugetropft und die Mischung 1 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene braune Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0,73 g (64%); rotbraune Nadeln, Schmp. 166-167°C.

$C_{18}H_{20}N_6O_6$ (380.26)

Ber. C 47.37 H 5.30 N 22.06

Gef. C 47.39 H 5.28 N 22.03

63. 6-[2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-imidazol-5-io]-
5,7-dinitro-4,5-dihydrobenzofuroxanid (197a)

Zu einer Lösung von 0,86 g (5 mmol) 194¹⁹¹ in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei Eiskühlung 0,84 g (5 mmol) 25^{35a}, gelöst in 10 ml Methylenchlorid getropft. Die Lösung färbte sich braungrün und es fiel ein orangegelber Niederschlag aus. Die Mischung wurde noch 1 h lang bei Raumtemp. gerührt, der ausgefallene Kristallbrei abgesaugt und mit wenig kaltem Dimethylformamid, Acetonitril, Ethanol und Ether nacheinander ausgiebig gewaschen und sorgfältig getrocknet. Ausb. 1.72 g (87%); oranges Pulver. VORSICHT, die Substanz explodiert beim Erhitzen ab ca. 90°C!

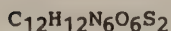
$C_{14}H_{18}N_8O_6$ (394.35)

Ber. C 42.64 H 4.60 N 28.42

Gef. C 50.44 H 4.80 N 28.21

64. 6-[4-Dimethylamino-2-methylthio-1,3-thiazol-5-io]-
5,7-dinitro-4,5-dihydrobenzofuroxanid (197b)

Wie unter 63) beschrieben aus 0,87 g (5 mmol) 76 und 0,86 g
(5 mmol) 194¹⁹¹. Ausb. 1,56 g (90%); rotoranges Pulver,
Schmp. 142-143°C.

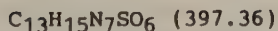


Ber. C 36.01 H 3.02 N 21.00

Gef. C 36.00 H 3.17 N 20.73

65. 6-[2,4-Bis(dimethylamino-1,3-thiazol-5-io)-5,7-
dinitro-4,5-dihydrobenzofuroxanid (197c)

Wie unter 63) beschrieben aus 0,86 g (5 mmol) 88^{35a} und 0,86
(5 mmol) 194¹⁹¹. Ausb. 1,58 g (92%); oranges Pulver, Schmp.
179-180°C.



Ber. C 39.29 H 3.80 N 24.67

Gef. C 39.16 H 3.93 N 24.39

66. CT-Komplex aus TNF und 25 (198a)

Wie unter 63) beschrieben aus 0,84 g (5 mmol) 25^{35a} und 1,58 g
(5 mmol) TNF. Ausb. 2,32 g (96%); dunkelgrünes Pulver, Schmp.
ab 108°C u. Zers.

$C_{21}H_{21}N_7O_7$ (483.45)

Ber. C 52.17 H 4.38 N 20.28

Gef. C 51.34 H 4.46 N 20.12

67. CT-Komplex aus TNF und 88 (198b)

Wie unter 63) beschrieben aus 0,86 g (5 mmol) 88^{35a} und 1,58 g (5 mmol) TNF. Ausb. 2,38 g (98%); dunkelgrünes Pulver, Schmp. ab 110°C u. Zers.

$C_{20}H_{18}N_6SO_7$ (486.40)

Ber. C 49.30 H 3.71 N 17.27

Gef. C 49.05 H 3.98 N 17.19

68. 2-[2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-5-imidazolyl]-
1,3-dithiolium-iodid (203a)

Zu einer Lösung von 1,38 g (5 mmol) 72a¹³⁸ in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 0,84 g (5 mmol) 25^{35a}, gelöst in 10 ml Acetonitril getropft und die Mischung 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus einem Ethanol/2-Propanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1,30 g (68%); gelbe Nadeln, Schmp. 244-245,5°C.

$C_{11}H_{17}S_2J$ (396.30)

Ber. C 33.34 H 4.27 N 14.14

Gef. C 33.34 H 4.32 N 14.04

69. 2-[2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-5-pyrrolyl]-1,3-dithiolium-iodid (203b)

Wie unter 68) beschrieben aus 0,84 g (5 mmol) 82 und 1,38 g (5 mmol) 72a¹³⁸. Ausb. 1,10 g (56%); gelbe Nadeln, Schmp. 227-228°C (aus Ethanol/2-Propanol, 1:1).

$C_{12}H_{18}N_3S_2J$ (395.32)

Ber. C 36.46 H 4.59 N 10.63

Gef. C 38.87 H 4.69 N 10.35

70. 2-[2,4-Bis(dimethylamino)-5-thiazolyl]-1,3-dithiolium-iodid (203c)

Wie unter 68) beschrieben aus 0,86 g (5 mmol) 88^{35a} und 1,38 g (5 mmol) 72a¹³⁸. Ausb. 1,56 g (78%); feine, orange Nadelchen, Schmp. 254-255°C (aus Methylenchlorid).

$C_{10}H_{14}N_3S_3J$ (399.32)

Ber. C 30.08 H 3.53 N 10.52

Gef. C 30.17 H 3.54 N 10.22

71. 2-[2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-5-imidazolyl]-4,5-di(methylthio)-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat (203d)

Wie unter 68) beschrieben aus 0,84 g (5 mmol) 25^{35a} und 1,64 g (5 mmol) 72c¹³⁷. Ausb. 0,88 g (39%); orange Schuppen (aus Ethanol), Schmp. 138-139°C.

$C_{13}H_{21}N_4S_4BF_4$ (448.39)

Ber. C 34.82 H 4.72 N 12.50

Gef. C 34.75 H 4.64 N 12.39

72. 2-[Bis(dimethylamino)-1-methyl-5-pyrrolyl]-4,5-di(methylthio)-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat (203e)

Wie unter 68) beschrieben aus 0,84 g (5 mmol) 82 und 1,64 g (5 mmol) 72c¹³⁷. Ausb. 0,64 g (29%); orangegelbe Nadeln, Schmp. 147-147°C (aus 2-Propanol).

$C_{14}H_{22}N_3S_4BF_4$ (447.40)

Ber. C 37.58 H 4.96 N 9.39

Gef. C 37.55 H 4.77 N 9.17

73. 2-[Bis(dimethylamino)-5-thiazolyl]-4,5-di(methylthio)-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat (203f)

Wie unter 68) beschrieben aus 0,86 g (5 mmol) 88^{35a} und 1,64 g (5 mmol) 72c¹³⁷. Ausb. 1,23 g (55%); rote Nadeln, Schmp. 160-161°C (aus Acetonitril/Ether).

$C_{12}H_{18}N_3S_5BF_4$ (451.40)

Ber. C 31.39 H 4.02 N 9.31

Gef. C 31.52 H 3.94 N 9.09

74. 2-[Bis(dimethylamino)-1-methyl-5-pyrrolyl]-4,5-di(methylthio)-1,3-dithiolium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (203g)

Wie unter 37) beschrieben aus 0,45 g (1 mmol) 203e und 0,21 g

(1 mmol) LiTCNQ³⁸. Ausb. 0,20 g (36%); dunkelblaue Nadeln, Schmp. 142-143°C (aus Acetonitril).

C₂₆H₂₆N₇S₄ (546.78)

Ber. C 55.29 H 4.64 N 17.35

Gef. C 55.45 H 4.72 N 17.36

75. 2-[2,4-Bis(dimethylamino)-5-thiazolyl]-1,3-dithiolium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (203h)

Wie unter 37) beschrieben aus 0,40 g (1 mmol) 203c und 0,21 g (1 mmol) LiTCNQ³⁸. Ausb. 0,11 g (23%); dunkelgrüne, verfilzte Nadelchen, Schmp. 188-189°C (aus Acetonitril).

C₂₂H₁₈N₇S₃ (476.11)

Ber. C 55.44 H 3.81 N 20.57

Gef. C 55.39 H 3.86 N 20.57

76. 2,4-Bis(dimethylamino)-1-methyl-5(4-nitro-phenylazo)-imidazol (207a)

Zu einer Lösung von 1,18 g (5 mmol) 206a¹⁹² in 15 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei 0°C 0,84 g (5 mmol) 25^{35a}, gelöst in 5 ml Acetonitril, langsam zugetropft und die Reaktionslösung 1 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde er in 10 ml Acetonitril suspendiert, mit 15 mmol Diisopropylethylamin versetzt, die Mischung kurz aufgekocht und langsam abgekühlt. Der auskristallisierte Azofarbstoff wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,87 g (55%); tiefviolette Nadeln, Schmp. 182-182,5°C.

$C_{14}H_{19}N_7O_2$ (317.35)

Ber. C 52.98 H 6.03 N 30.87

Gef. C 53.01 H 6.08 N 30.67

77. 2,4-Bis(dimethylamino)-5(4-nitro-phenylazo)-1,3-thiazol
(207b)

Wie unter 76) beschrieben aus 1,18 g (5 mmol) 206a¹⁹² und
0,86 g (5 mmol) 88^{35a}. Ausb. 0,78 g (49%); lila Nadeln,
Schmp. 245-246°C.

$C_{13}H_{16}N_6O_2S$ (320.37)

Ber. C 48.74 H 5.03 N 26.23

Gef. C 49.01 H 4.94 N 26.22

78. 4-Dimethylamino-2-methylthio-5(4-nitro-phenylazo)-
1,3-thiazol (207c)

Wie unter 76) beschrieben aus 1,18 g (5 mmol) 206a¹⁹² und
0,87 g (5 mmol) 76. Ausb. 1,41 g (87%); stahlblaue Nadelchen,
Schmp.- 195-196°C.

$C_{12}H_{13}N_5S_2O_2$ (323.39)

Ber. C 44.57 H 4.05 N 21.66

Gef. C 44.65 H 4.06 N 21.47

79. 2,4-Bis(dimethylamino)-5(4-chlor-phenylazo)-1,3-
thiazol (203d)

Wie unter 76) beschrieben aus 1,13 g (5 mmol) 206b¹⁹² und

0,86 g (5 mmol) 88^{35a}. Ausb. 0,72 g (47%); rote Glimmer, Schmp. 165,5-166°C.

$C_{13}H_{16}N_5SCl$ (309.82)

Ber. C 50.39 H 5.20 N 22.60

Gef. C 50.12 H 5.32 N 22.90

80. 4-Dimethylamino-2-methylthio-5(4-chlor-phenylazo)-1,3-thiazol (203e)

Wie unter 76) beschrieben aus 1,13 g (5 mmol) 206b¹⁹² und 0,87 g (5 mmol) 76. Ausb. 0,70 g (45%); weinrote Nadeln, Schmp. 134,5-135°C.

$C_{12}H_{13}N_4S_2Cl$ (312.84)

Ber. C 46.07 H 4.19 N 17.91

Gef. C 46.48 H 4.41 N 17.65

81. 2,4-Bis(dimethylamino)-5(4-methoxy-phenylazo)-1,3-thiazol (203f)

Wie unter 76) beschrieben aus 1,11 g (5 mmol) 206b¹⁹² und 0,86 g (5 mmol) 88^{35a}. Ausb. 0,65 g (43%); weinrote Nadeln, Schmp. 138-139°C.

$C_{14}H_{19}N_5OS$ (305.40)

Ber. C 55.06 H 6.27 N 22.93

Gef. C 55.01 H 6.32 N 22.71

82. 4-Dimethylamino-3-methylthio-5(4-methoxy-phenylazo)-
1,3-thiazol (203g)

Wie unter 76) beschrieben aus 1,11 g (5 mmol) 206¹⁹² und
0,87 g (5 mmol) 76. Ausb. 1,28 g (81%); weinrote Prismen,
Schmp. 116-116,5°C.

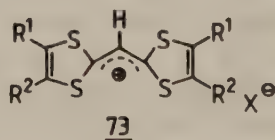
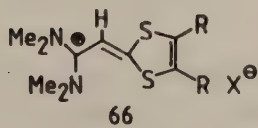
$C_{13}H_{16}N_4OS_2$ (308.42)

Ber. C 50.63 H 5.23 N 18.17

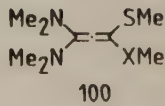
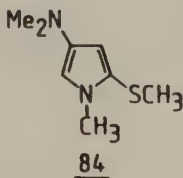
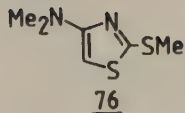
Gef. C 50.17 H 5.40 N 17.91

ZUSAMMENFASSUNG

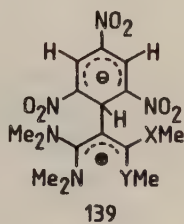
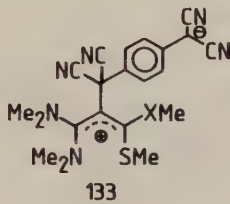
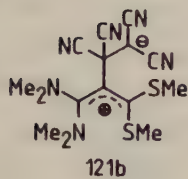
1. Durch Umsetzung von 2-Methylthio-1,3-dithioliumsalzen (z.B. 72) mit einem Ketenaminal (40) bzw. mit Malonsäure sind donorststituierte Vinylldithioliumsalze 66 bzw. "Dithiolo"-monomethincyaninsalze 73 leicht zugänglich.



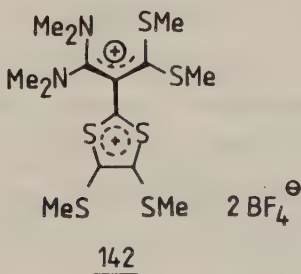
2. Durch Deprotonierung methylthiosubstituierter Allylkationsalze des Vinamidiniumtyps gelingt die Herstellung neuer elektronenreicher Azole (76, 84) und Allene (100), die gegenüber den bekannten dimethylaminosubstituierten Vertretern interessante Abstufungen bezüglich ihrer Redox Eigenschaften zeigen.



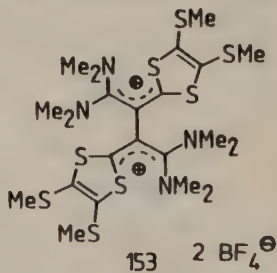
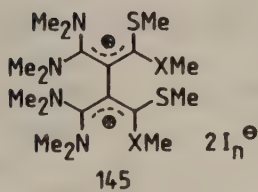
3. Stabile, z.T. tieffarbige Dipole erhält man bei der Umsetzung elektronenreicher Allene (15a, 100) mit TCNE ($\rightarrow$ 121b), TCNQ ($\rightarrow$ 133) und TNB ($\rightarrow$ 139).



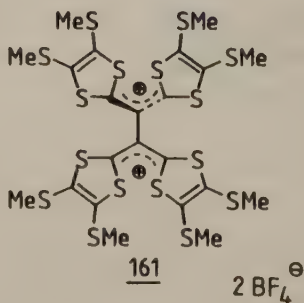
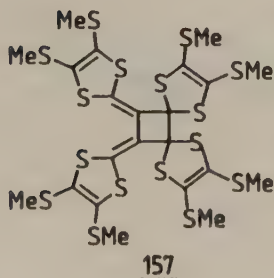
4. Die Umsetzung des 1,1-Bis(dimethylamino)-3,3-di(methylthio)allens (100b) mit Dithioliumsalzen (z.B. 72c) liefert das Dikationsalz (142). Die Analyse des Elektronenspektrums dieses Salzes ergibt für die Substituenten am Trimethylenmethangerüst eine nahezu planare Anordnung, so daß man wirklich von einem "Y-stabilisierten" System sprechen kann.



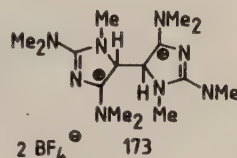
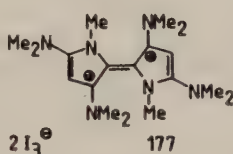
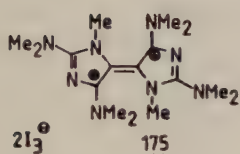
5. Die Oxidation elektronenreicher Allene mit Iod führt unter Dimerisierung der intermediär auftretenden Radikalkationen zu 2,2'-Diallyl-dikationsalzen (145, 153).



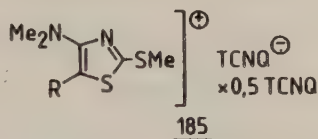
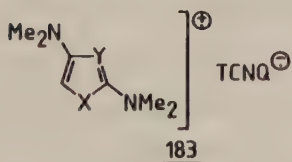
6. Nach Deprotonierung des Dithiolo-cyaninsalzes (73c) läßt sich nicht das erwartete Allen isolieren, sondern ein Dimethylencyclobutan (157), also das (2+2)-Cycloaddukt des Allens. Die Beziehung dieses Dimethylencyclobutans zu der Klasse der vieluntersuchten Tetramethylenethane¹⁹⁵ wird deutlich durch die oxidative Ringöffnung, die zu stabilen 2,2'-Diallyldikationsalzen (161) führt; diese lassen sich mit Natrium-Naphthalid wieder zu 157 reduzieren.



7. Die Oxidation elektronenreicher Azole (25, 82) mit Iod führt zu orangeroten Fulvaleniumsalzen (175, 177), wobei bei der Herstellung von 175 auch das intermediär auftretende Bisimidazol als Bis-tetrafluoroborat-salz 173 isoliert werden konnte.

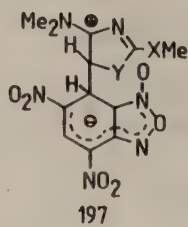
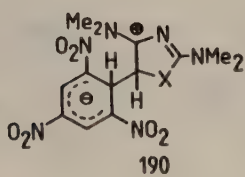


8. Die Reaktion der elektronenreichen Azole mit TCNQ bleibt auf der Stufe der Radikalen-Komplexe (183, 185) stehen.



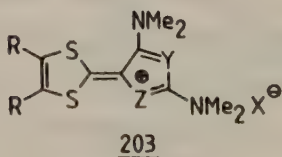
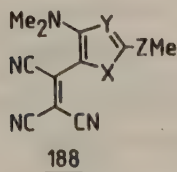
Dabei reagieren die Bis(dimethylamino)azole zu 1:1-Komplexen mit vollständigem Ladungsübergang, wohingegen die weniger elektronenreichen methylthiosubstituierten Azole 2:3-Addukte bilden, was sich in einem dramatischen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit [$10^{10}(!)$] bemerkbar macht.

9. Mit elektronenarmen Aromaten wie Trinitrobenzol oder Dinitrobenzofuroxan bilden elektronenreiche Azole stabile zwitterionische Meisenheimer-Komplexe (190, 197), deren Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.

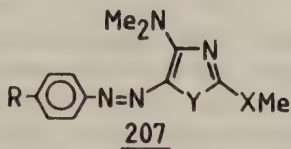


Damit ist es erstmals gelungen, den σ -Komplex einer elektrophilen aromatischen Substitution mit dem einer nukleophilen aromatischen Substitution in einem Molekül zu vereinigen.

10. Mit Elektrophilen reagieren elektronenreiche Azole an der C-5-Position. So lassen sich mit TCNE tiefrote Tricyanvinyl-azole (188) bzw. mit 2-Methylthio-dithioliumsalzen Fulvaleniumsalze (203) herstellen.



11. Die elektronenreichen Azole ähneln in ihrem Reaktionsverhalten den Aminobenzolen. Wie N,N-Dimethylanilin lassen sie sich mit Diazoniumsalzen leicht zu Azofarbstoffen (207) kuppeln.



Verglichen mit den Kupplungsprodukten des N,N-Dimethylanilins absorbieren die neuen Azol-azofarbstoffe (207) durchschnittlich um 60-80 nm bathochromer.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) R. GOMPPER, Bull. Soc. Chim. Belg. 92, 781-791 (1983).
- 2) R. GOMPPER und G. SEYBOLD, Angew. Chem. 80, 804 (1968);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 824 (1968).
- 3) R. GOMPPER und H. GLÖCKNER, Angew. Chem. 96, 48 (1984);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 53 (1984).
- 4) R. GOMPPER und Th. GESSNER, Angew. Chem. 97, 996 (1985);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 982 (1985).
- 5) R. GOMPPER und M. JUNIUS, Tetrahedron Lett. 1980, 2883.
- 6) R. GOMPPER, R. GUGGENBERGER und R. ZENTGRAF, Angew. Chem. 97, 998 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 984 (1985).
- 7) R. GOMPPER und K. BICHLMAYER, Angew. Chem. 91, 170 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 156 (1979).
- 8) R. GOMPPER, J. KRONER, G. SEYBOLD und H.-U. WAGNER, Tetrahedron 32, 629 (1976).
- 9) R. HOFFMANN, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 240.
- 10) D. LLOYD und H. McNAB, Angew. Chem. 88, 496 (1976);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 459 (1976).
- 11) a) Z. ARNOLD, Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 1318 (1960); 32, 1704 (1967).
b) C. JUTZ in Adv. Org. Chem. (H. Böhme und H.C. Viehe), Bd. 911, S. 234ff., J. Wiley, New York 1976.
- 12) a) R. GOMPPER und C.S. SCHNEIDER, Synthesis 1979, 213.
b) J. LIEBSCHER und H. HARTMANN, Synthesis 1979, 241.
- 13) a) N. WIBERG und J.W. BUCHLER, Chem. Ber. 96, 3223 (1963).
b) K. KUWATA und D.H. GESKE, J. Am. Chem. Soc. 86, 2101 (1964).
c) H.W. WANZLICK und E. SCHIKORA, Chem. Ber. 94, 2389 (1961).

- d) D.M. LEMAL und K.J. KAWANO, J. Am. Chem. Soc. 84, 1761 (1962).
- 14) a) S. HÜNIG, D. SCHENTZOW und H. SCHLAF, Liebigs Ann. Chem. 765, 126 (1972).
b) S. HÜNIG, G. KIESLICH, H. QUAST und D. SCHENTZOW, Liebigs Ann. Chem. 766, 310 (1973).
- 15) G.K.S. PRAKASH, T.N. RAWDAH und G.A. DAH, Angew. Chem. 95 356 (1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 390 (1983).
- 16) G. SEITZ, R. SCHMIEDEL und K. MANN, Synthesis 1974, 578.
- 17) H. ERHARDT, S. HÜNIG und H. PÜTTER, Chem. Ber. 110, 2506 (1977).
- 18) A. BOUVY, Z. JANONSEK und H.G. VIEHE, Synthesis 1983, 718.
- 19) Z. ARNOLD, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 3051 (1961).
- 20) a) C. JUTZ, Chem. Ber. 97, 3331 (1964).
b) C. JUTZ und H.G. LÖBERING, Angew. Chem. 87, 415 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 418 (1975).
- 21) P. GUND, J. Chem. Educ. 49, 100 (1972).
- 22) K. SCHÖTZ, T. CLARK, H. SCHALLER und P. v.R.SCHLEYER, J. Org. Chem. 49, 733 (1984).
- 23) H.G. VIEHE, Z. JANOUSEK, R. GOMPPER und D. LACH, Angew. Chem. 85, 581 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 566 (1973).
- 24) R. GOMPPER und C.S. SCHNEIDER, Synthesis 1979, 213.
- 25) R. GOMPPER, C.S. SCHNEIDER und J. SCHELBLE, Tetrahedron Lett. 1978, 3897.
- 26) D. LACH, Dissertation, Universität München, 1972.
- 27) C.S. SCHNEIDER, Dissertation, Universität München, 1977.
- 28) H. WEINGARTEN und J.S. WAGER, J. Org. Chem. 35, 1750 (1970).
- 29) K. KUWATA und D.H. GESKE, J. Am. Chem. Soc. 86, 2101 (1964).
- 30) E. BACHER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 31) D.H. GESKE und M.V. MERRIT, J. Am. Chem. Soc. 91, 6921 (1969).

- 32) F. WUDL, G.M. SMITH und E.J. HUFNAGEL, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 1453.
- 33) D.L. COFFEN und P.E. GARRETT, Tetrahedron Lett. 1969, 2043.
- 34) S. HÜNIG, G. KIESLICH, H. QUAST und D. SCHENTZOW, Liebigs Ann. Chem. 754, 310 (1973).
- 35) a) J. SCHELBLE, Dissertation, Universität München, 1981.
b) R. GOMPPER, J. SCHELBLE und P. KRUCK, Tetrahedron Lett. 1983, 3563.
- 36) S. HÜNIG und K. DEUCHERT, Angew. Chem. 90, 927 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 875 (1978).
- 37) a) E. WEITZ und K. FISCHER, Chem. Ber. 59, 432 (1926).
b) E. WEITZ, Angew. Chem. 66, 658 (1954).
- 38) D.S. Acker und W.R. HERTLER, J. Am. Chem. Soc. 84, 3370 (1962).
- 39) a) J.P. FERRARIS, D.O. COWAN, U. WALATKA und J.H. PERLSTEIN, J. Am. Chem. Soc. 95, 948 (1973).
b) A.F. GARITO, L.B. COLEMAN, M.J. COHEN, D.J. SANDMAN, F.G. YAMAGISHI und A.J. HEEGER, J. Solid State Commun. 12, 1125 (1973).
- 40) a) A.F. GARITO und A.J. HEEGER, Acc. Chem. Res. 7, 232 (1974).
b) J.B. TORRANCE, Acc. Chem. Res. 12, 79 (1979).
c) F. WUDL, Pure Appl. Chem. 54, 1051 (1982).
d) M. HANACK, Chimia 37, 238 (1983).
e) J.M. WILLIAMS, M.A. BENO, T.J. EMGE, K.D. CARLSON und G.W. CRABTREE, Inorg. Chem. 32, 3839 (1984).
f) J.M. WILLIAMS, M.A. BENO, H.H. WANG, P.C.W. LEUNG, Th.J. EMGE, U. GEISER und K.D. CARLSON, Acc. Chem. Res. 1985, 261.
- 41) M. NARITA und C.U. PITTMANN, Synthesis 1976, 489.
- 42) K. BECHGAARD, K. CARNEIRO, F.B. RASMUSSEN, M. OLSEN, G. RINDORF, C.S. JACOBSEN, H.J. PEDERSEN und J.C. SCOTT, J. Am. Chem. Soc. 103, 2440 (1981).

- 43) K. KIKUCHI, K. YAKUSHI, H. KURODA, I. IKEMOTO,
K. KOBAYASHI, M. HONDA, C. KATAYAMA und I. TANAKA,
Chem. Lett. 1985, 419.
- 44) K. SMITH, Tetrahedron Lett. 1984, 991.
- 45) Y. OKAMOTO, H.S. LEE und S.T. ATTARWALE, J. Org. Chem.
50, 2788 (1985).
- 46) P.R. MOSES und J.Q. CHAMBERS, J. Am. Chem. Soc. 96, 945
(1974).
- 47) M. MIZUNO, A.F. GARITO und M.P. CAVA, J. Chem. Soc.
Chem. Commun. 1978, 18.
- 48) S.S. PARKIN, E.M. ENGLER, R.R. SCHUMAKER, R. LAGIER,
V.Y. LEE, J.C. SCOTT und R.L. GREENE, Phys. Rev. Lett.
50, 270 (1983).
- 49) H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI und Y. SASAKI, J. Am. Chem.
Soc. 105, 297 (1983).
- 50) P.C. LEUNG, T.J. EMGE, M.A. BENO, H.H. WANG,
J.M. WILLIAMS, V. PETRICEK und P. COPPENS, J. Am. Chem.
Soc. 107, 6184 (1985) und hierin zit. Literatur.
- 51) K. BECHGAARD, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982, 79.
- 52) H.H. Wang, M.A. BENO, U. GEISER, M.A. FIRESTONE,
K.S. WEBB, L. NUNEZ, G.W. GRABTREE, K.D. CARLSON,
J.M. WILLIAMS, L.J. AZEVEDO, J.F. KUWAK, J.E. SCHIRBER,
Inorg. Chem. 24, 2465 (1985).
- 53) E. AMBERGER, H. FUCHS und K. POLBORN, Angew. Chem. 97,
968 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 968 (1985).
- 54) C. WURSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 528 (1879).
- 55) a) E. WEITZ, Angew. Chem. 66, 658 (1954).
b) E. WEITZ und K. FISCHER, Angew. Chem. 38, 1110 (1925).
- 56) J.H. PERLSTEIN, Angew. Chem. 89, 534 (1977); Angew. Chem.
Int. Ed. Engl. 16, 519 (1977).
- 57) Z.G. SOOS, H.J. KELLER, W. MORONI und D. NÖHTE,
J. Am. Chem. Soc. 99, 5040 (1977).
- 58) L.R. MELBY, Can. J. Chem. 43, 1448 (1965).
- 59) D. LLOYD und H. McNAB, Angew. Chem. 88, 496 (1976),
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 459 (1976).

- 60) M.F. HAMER, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 18, Interscience Publ., New York, 1964.
- 61) R. GOMPPER und R. SOBOTTA, Angew. Chem. 90, 808 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 760 (1978).
- 62) V. NAIR und C.S. COOPER, Tetrahedron Lett. 1980, 3155.
- 63) C. JUTZ, Top. Curr. Chem. 73, 125 (1978).
- 64) H. BREDERECK und F. EFFENBERGER, Chem. Ber. 101, 4036 (1968).
- 65) R. GOMPPER und R. SOBOTTA, Tetrahedron Lett. 1979, 921.
- 66) R. GOMPPER und U. HEINEMANN, Angew. Chem. 92, 207 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 216 (1980).
- 67) R. GOMPPER und M. SRAMEK, Synthesis 1981, 649.
- 68) a) H. REIMLINGER, Chem. Ber. 103, 1900 (1970).
b) R. HUISGEN, Angew. Chem. 92, 979 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 947 (1980).
- 69) A. HOLY und Z. ARNOLD, Collect. Czech. Chem. Commun. 30, 346 (1965).
- 70) a) J. LIEBSCHER und H. HARTMANN, J. Prakt. Chem. 318, 731 (1976).
b) J. LIEBSCHER und H. HARTMANN, Synthesis 1979, 241.
- 71) R. GOMPPER und J. SCHELBLE, Synthesis 1981, 647.
- 72) a) H.G. VIEHE und Z. JANONSEK, Angew. Chem. 85, 837 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 806 (1973).
b) K. HARTKE und R. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 1980, 483.
- 73) vgl. Ref. 27 S. 11-14 und eig. Vorschrift Nr. 13.
- 74) R. GOMPPER und U. JERSAK, Tetrahedron Lett. 1973, 3409.
- 75) a) M. YOKOYAMA, K. ARAI und I. IMAMOTO, J. Chem. Soc., Perkin 1 1982, 1059.
b) M. YOKOYAMA, Synthesis 1984, 797.
- 76) H.-U. WAGNER und B. BISCHOFF, unveröffentlichte Ergebnisse 1983.
- 77) M. HESSE, H. MEIER und B. ZEEH, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1979.

- 78) H.O. KALINOWSKI, S. BERGER und S. BRAUN, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984.
- 79) R.L.N. HARRISA, Aust. J. Chem. 84, 623 (1981).
- 80) W. BREITSCHAFT, Dissertation, Universität München, 1984.
- 81) H. BÖHME und G. ARENS, Liebigs Ann. Chem. 1982, 1022.
- 82) E. FANGHÄNEL, J. Prakt. Chem. 317, 137 (1975).
- 83) J. FABIAN und H. HARTMANN, Tetrahedron 29, 2597 (1973).
- 84) E. CAMPAIGNE und N.W. JACOBSEN, J. Org. Chem. 29, 1703 (1964).
- 85) a) R. WIZINGER und L. SODER, Helv. 42, 1479 (1959).
b) R. WIZINGER und D. DÜRR, Helv. 46, 2167 (1963).
c) R. WIZINGER-Aust, Quaterly Reports on Sulfur Chemistry 5, 191 (1970).
- 86) D. LEAVER, D.B.J. EASTON und D.M. MCKINNON, J. Chem. Soc. C, 1968, 642.
- 87) J.D. KENDALL, Brit. Pat. 431141 (23.12.1933);
Chem. Abstr. 29, 7841 (1935).
- 88) H.-U. WAGNER, persönliche Mitteilung.
- 89) J. FABIAN und H. HARTMANN, Light Absorption of Organic Colorants, S. 162-197, Springer, Berlin, 1980.
- 90) H.-U. WAGNER, HMO-Rechnungen, 1986.
- 91) J. MEIER, Dissertation, Universität München, 1985.
- 92) a) H. BRINZINGER, K. PFANNENSTIEL, H. KODDEBUSCH und K.E. KLING, Chem. Ber. 83, 87 (1950).
b) E. SCHNEIDER, Chem. Ber. 84, 911 (1951).
- 93) a) H. MEERWEIN, K.F. ZENNER und R. GIPP, Liebigs Ann. Chem. 688, 67 (1965).
b) S.H. SMALLCOMBE und M.C. CASERIO, J. Am. Chem. Soc. 93, 5826 (1971).
- 94) G. LECHNER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 95) H. MINATO, T. MIURA und M. KOBOYASHI, Chem. Lett. 1975, 701.
- 96) R. GOMPPER und R. GUGGENBERGER, Tetrahedron Lett. 42, 839 (1986).
- 97) R.W. SAALFRANK, F. SCHÜTZ und U. MOENINS, Synthesis 1985, 1062.

- 98) a) R.W. HOFFMANN und U. BRESSEL, Angew. Chem. 79, 8223 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 808 (1967).
b) R.W. HOFFMANN, W. SCHÄFER und U. BRESSEL, Chem. Ber. 105, 2111 (1972).
- 99) L. BRANDSMA, G.A. WILDSHUT und J.F. ARENS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1132 (1969).
- 100) Z. YOSHIDA, S. YONEDA, T. MIYAMOTO und S. MIKI, Tetrahedron Lett. 1974, 813.
- 101) H.D. VERKRUIJSSE, H.J.T. BOS, L.J. deNOTEN und L. BRANDSMA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 100, 244 (1981).
- 102) R.H.A.M. JANSSEN, R.J.J.Ch. LONSBURG und M.Z.A. de BIE, ebenda 100, 85 (1981).
- 103) W. GRAHN, Liebigs Ann. Chem. 1981, 107.
- 104) R. GOMPPER und W. ELSER, Liebigs Ann. Chem. 725, 64 (1969).
- 105) N.R. BELLER, J. Org. Chem. 46, 196 (1981) und dort zit. Literatur.
- 106) H.-U. WAGNER, MNDO-Rechnung, 1985.
- 107) D.J. PASTO, Tetrahedron 40, 2805 (1984) und dort zit. Literatur.
- 108) P.J. STANG, Z. RAPPOPORT, M. HANACK und L.R. SUBRAMANIAN, Vinyl Cations, S. 152-205, Academic Press, New York, 1979.
- 109) C. RADOM, R.C. HARIKARAN, J.A. POPLÉ und P. v.R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc. 95, 1272 (1971).
- 111) R. NOYORI, Acc. Chem. Res. 12, 61 (1979).
- 112) P.D. BARTLETT, C.J. DEMPSTER, L.K. MONTGOMERY, K. SCHNELLER und G.E.H. WALLBILICH, J. Am. Chem. Soc. 91, 405 (1969).
- 113) D.J. PASTO, P.I. HEID und S.E. WARREN, J. Am. Chem. Soc. 104, 3676 (1982).
- 114) Th.J. LEVEK und E.F. KIEFER, J. Am. Chem. Soc. 98, 1875 (1976).
- 115) E.J. MORICONI und J.F. KELLY, J. Org. Chem. 33, 3036 (1968).

- 116) D.J. PASTO und J.K. BORCHARDT, J. Am. Chem. Soc. 96 6937 (1974).
- 117) R. GOMPPER und D. LACH, Angew. Chem. 83, 46 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 70 (1971).
- 118) H.-J. MÜLLER, Dissertation, Universität München, 1970.
- 119) D.W. WEBSTER, W. MAHLER und E.R. BENSON, J. Am. Chem. Soc. 84, 3678 (1962).
- 120) H. GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, S.80, Thieme, Stuttgart, 1973.
- 121) G. LECHNER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 122) R. ZENTGRAF, Dissertation, Universität München, 1984.
- 123) Th. FÖRSTER, Z. Physik. Chem. 47, 249 (1940).
- 124) E. BACHER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 125) W.R. HERTLER, H.D. HARTZLER, D.S. ACKER und R.E. BENSON, J. Am. Chem. Soc. 84, 2287 (1962).
- 126) a) R.E. MILLER und W.F.K. WAYNE-JONES, J. Chem. Soc. 1959, 2375.
b) R. FORSTER, D.L. HAMMICK, J. Chem. Soc. 1954, 2685.
- 127) F. EFFENBERGER, P. FISCHER, W.W. SCHÖLLER und W.D. STOHRER, Tetrahedron 34, 2409 (1978).
- 128) N. WIBERG und J.W. BUCHLER, Chem. Ber. 497, 618 (1964).
- 129) M.R. CRAMPTON, Adv. Phys. Org. Chem. 7, 211 (1969).
- 130) C. BJÖRKLUND, M. NILSSON und O. WENNERSTRÖM, Acta Chem. Scand. 24, 3599 (1970).
- 131) N. LOZAC'H und M. STAVAUUX, Adv. Het. Chem. 27, 219 (1980).
- 132) F. ADAMS, persönliche Mitteilung.
- 133) H.-U. WAGNER, PPP-Rechnungen, 1985.
- 134) Z. ARNOLD, Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 2993 (1962).
- 135) F. KURZER und P.M. SANDERSON, J. Chem. Soc. 1957, 4461.
- 136) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und H.P. BEYERLIN, Chem. Ber. 97, 3087 (1964).
- 137) a) K. HARTKE, Th. KISSEL, J. QUANT und R. MATUSCH, Chem. Ber. 113, 1898 (1980).
b) P.R. MOSES und J.Q. CHAMBERS, J. Am. Chem. Soc. 96, 945 (1974).

- 138) a) B.R. O'CONNOR, J. Org. Chem. 35, 2002 (1970).
b) R. MELBY, ebenda 39, 2456 (1974).
c) E. KLINGSBERG, J. Am. Chem. Soc. 86, 5290 (1964).
- 139) a) S. HÖNIG und E. FLECKENSTEIN, Liebigs Ann. Chem. 738, 192 (1970).
b) Alkylierung analog 137b).
- 140) a) G. STEINMECKE, H.-J. SIELER, R. KIRMSE und E. HOYER, Phosphorus und Sulfur 7, 49 (1979).
b) Alkylierung analog 137b).
- 141) H. WEINGARTEN und J.S. WAGER, J. Org. Chem. 39, 918 (1974).
- 142) R. MAYER und H. KRÖBER, J. Prakt. Chem. 31b, 907 (1974).
- 143) G. KIESLICH, Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
- 144) a) Z. YOSHIDA, T. KAWASE, H. AWAJI, I. SUGIMOTO, T. SUGIMOTO und S. YONEDA, Tetrahedron Lett. 1983, 3469.
b) T. SUGIMOTO, H. AWAJI, Y. MISAKI und Z.YOSHIDA, J. Am. Chem. Soc. 107, 5792 (1985).
- 145) L.R. MELBY, R.J. HARDER, W.R. HERTLER, W. MAHLER, R.E. BENSON und W.E. MOCHEL, J. Am. Chem. Soc. 84, 3374 (1962).
- 146) Vgl. R. Zahrdnik und P. CARSKY, J. Phys. Chem. 74, 1240 (1970).
- 147) siehe Lit. 145) S. 3386.
- 148) siehe Lit. 140a) S. 50.
- 149) M. BARBER, R.S. BORDOLI, R.D. SEDGWICK und A.N. TYLER, Nature 293, 270 (1981).
- 150) a) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
b) C.R. KRUGER und H. NIEDERPRÜM, Inorg. Synth. 8, 15 (1966).
- 151) a) D.E. SEEGER, P.M. LAHTI, A.R. ROSSI und J.A. BERSON, J. Am. Chem. Soc. 108, 1251 (1986).
151) b) J.A. BERSON, Acc. Chem. Res. 11, 446 (1978).
- 152) C. JUTZ, A.F. KIRSCHNER und R.M. WAGNER, Chem. Ber. 110, 1259 (1977).
- 153) R.R. SCHMIDT und H. HENSEN, Chem. Ber. 114, 1723 (1981).

- 154) a) F. WUDL und M.L. KAPLAN, J. Org. Chem. 39, 3608 (1974).
b) J. NAKAYAMA, K. FUJIMWARA und M. HOSHINO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 3567 (1976).
- 155) R. BARONE in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" (A. Weißberger und E.C. Taylor), Bd. 34/2, S.71ff, Wiley, New York, 1979.
- 156) a) F. EFFENBERGER, P. FISCHER, W.W. SCHÖLLER und W.P. STÖHRER, Tetrahedron 34, 2409 (1978).
b) P. MENZEL, F. EFFENBERGER und W. SEUFERT, Chem. Ber. 112, 1660 (1979).
- 157) R. HAND, M. MELICHAREK, D.J. SCOGGIN, R. STOTZ, A.K. CARPENTER und R.F. NELSON, Coll. Czech. Chem. Commun. 36, 842 (1971).
- 158) R. HONSSIN, J.-L. BERNIER und J.-P. HENICHART, J. Het. Chem. 21, 681 (1984) und dort zit. Literatur.
- 159) siehe Lit. 89) S.162.
- 160) H. KUHN, Angew. Chem. 71, 93 (1959).
- 161) J.S. CHAPPELL, A.N. BLOCH, W.A. BRYDEN, M. MAXFIELD, T.O. POCHLER und D.O. COWAN, J. Am. Chem. Soc. 103, 2442 (1981).
- 162) T.J. KISTENMACHER, T.E. PHILLIPS und D.O. COWAN, Acta Cryst. B 30, 763 (1973).
- 163) E. HOLLEMANN und E. WIBERG, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage, S.203, de Gruyter, Berlin, 1976.
- 164) E. CIGANEK, W.J. LINN und O.W. WEBSTER in "The Chemistry of the Cyano Group (Z. Rappoport), Interscience Publishers, London, 1970.
- 165) Z. RAPPOPORT, J. Chem. Soc. 1963, 4498.
- 166) P.G. FARRELL, J. NEWTON und R.F.M. WHITE, J. Chem. Soc. B. 1967, 637.
- 167) A. SUSAKI, J. AIHARA und Y. MATSUNAGA, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2926 (1974).
- 168) A. MEDICI, P. PEDRINI, C. VENTUROLI und A. DONDONI, J. Org. Chem. 46, 2790 (1981).
- 169) T.J. CURPHEY, Org. Synth. Vol. 51, 142 (1971).

- 170) a) R. FOSTER und R.A. FYFE, Rev. Pure Appl. Chem. 16, 61 (1966).
b) M.R. CRAMPTON und V. GOLD, J. Chem. Soc. B 1967, 23.
- 171) a) M.R. CRAMPTON und V. GOLD, J. Chem. Soc. 1964, 3293.
b) V. GOLD und C. ROCHESTER, J.Chem. Soc. 1964, 1692.
- 172) a) M.R. CRAMPTON, J. Chem. Soc. B 1967, 1341.
b) A.R. NORRIS, Can. J. Chem. 45, 175 (1967).
- 173) a) R. FOSTER und C.A. FYFE, Tetrahedron 21, 3363 (1965).
b) K.-A. KOVAR, G. FRANCAS und R. SEIDEL, Arch. Pharm. 309, 603 (1976).
- 174) a) M.R. CRAMPTON, J. Chem. Soc. Perkin 2, 1981, 533.
b) G.A. ARTAMKINA, M.P. EGOROV und I.P. BELETSKAYA, Chem. Rev. 82, 427 (1982).
c) F. TERRIER, Chem. Rev. 82, 77 (1982).
- 175) K.-A. KOVAR und E. BREITMAIER, Chem. Ber. 111, 1646 (1978).
- 176) C.A. FYFE, S.W.H. DAMJI und A. KNOLL, J. Am. Chem. Soc. 101, 956 (1979).
- 177) F. TERRIER, M.-P. SIMONNIN und M.J. POUET, J. Org. Chem. 46, 3537 (1981).
- 178) a) F. TERRIER, J.-C. HALLE, M.-P. SIMONNIN und M.J. POUET, J. Org. Chem. 49, 4363 (1984).
b) M.J. STRAUSS, R.A. RENTROW und E.J. BUNCEL, J. Am. Chem. Soc. 105, 2473 (1983).
- 179) a) R.W. READ, R.J. SPEAR und W.P. NORRIS, Aust. J. Chem. 37, 985 (1984).
b) R.W. READ, R.J. SPEAR und W.P. NORRIS, Tetrahedron Lett. 24, 1555 (1984).
- 180) M.J. STRAUSS, A. DEFUSCO und F. TERRIER, Tetrahedron Lett. 22, 1945 (1981).
- 181) M. ORDIN und E.O. WOOLFOLK, J. Am. Chem. Soc. 68, 1727 (1946).
- 182) U. JERSAK, Dissertation, Universität München, 1974.
- 183) a) R. WEISS, Dissertation, Universität München, 1968.
b) R. WEISS und R. GOMPPER, Tetrahedron Lett. 1970, 481.
- 184) E. KUTTER und R. GOMPPER, Chem. Ber. 98, 2825 (1965).

- 185) a) G. SEITZ und H.G. LOHMANN, Arch. Pharm. 307, 853 (1974).
b) H.J. TUMPE, U. MÜLLER und R. WORSCHKECH, J. Prakt. Chem. 322, 517 (1980).
c) F. WUDL, M.C. KAPLAN, R.D. BEREMAN, J. DORFMAN und J. BORDNER, Inorg. Chem. 22, 112 (1983).
- 186) EASTMAN KODAK (Erf. J.G. FISCHER und C.A. COATES Jr.), DOS 1812982 (5.12.68).
- 187) G. SEYBOLD, 8. Int. Farbensymposium Baden-Baden, 1983.
- 188) H.R. SCHWANDNER, Dyes Pig. 3, 133 (1982).
- 189) BASF AG (Erf. G. SEYBOLD, H. EILINGSFELD und G. HANSEN, DOS 2738885 (22.8.77)).
- 190) J. GRIFFITHS in "Colour and Constitution of Organic Molecules", Academic Press, London, 1976.
- 191) A.G. GREENE und F.M. ROWE, J. Chem. Soc. 1913, 2023.
- 192) R. PÜTTER in "Methoden der organischen Chemie" (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), Bd. X/3, S. 1, Thieme, Stuttgart, 1965.
- 193) Autorenkollektiv, Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974.
- 194) W. BUNGE in "Methoden der organischen Chemie" (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4. Aufl. Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart, 1975.
- 195) a) R.J. BUSHBY und C. JARECKI, Tetrahedron Lett. 27, 2053 (1986).
b) W.R. ROTH, M. BIERMAN, G. ERKER, U. JELICH, W. GERHARTZ und H. GÖRNER, Chem. Ber. 113, 586 (1980) und dort zit. Literatur.
- 196) H. HEINE in "Buch der Lieder", Winkler Verlag, München, 1984.

ANHANG: Atomkoordinaten von 190

a	b	c	α	β	γ
7.4373	13.7787	17.3082	90.0000	77.9941	90.0000
x/a	y/b	z/c			
S 01	.97245	.26726	.01741	.0508	.0365
				.0055	-.0173
C 02	.86861	.15869	.05564	.0387	.0374
				.0038	-.0048
N 03	.80402	.10138	.00531	.0539	.0299
				.0037	-.0078
C 04	.81846	.14492	-.06474	.0419	.0312
				-.0016	-.0053
C 05	.87681	.25029	-.06993	.0443	.0302
				-.0002	.0021
N 06	.86044	.13360	.12930	.0580	.0524
				.0101	.0086
C 07	.78639	.03792	.15936	.0710	.0681
				.0255	-.0046
C 08	.91509	.19979	.18670	.0797	.0795
				.0035	-.0142
N 09	.77874	.09822	-.12528	.0619	.0331
				-.0094	-.0075
C 10	.70466	-.00175	-.11247	.0723	.0461
				-.0238	-.0152
C 11	.77716	.14292	-.20094	.1124	.0545
				-.0121	-.0184
C 12	.71262	.32382	-.06899	.0443	.0316
				.0006	-.0092
C 13	.78765	.42555	-.07875	.0416	.0306
				.0058	-.0049
C 14	.77581	.49030	-.01965	.0451	.0270
				.0038	-.0111
C 15	.66733	.46961	.05573	.0438	.0303
				-.0009	-.0077
C 16	.55752	.38587	.06581	.0428	.0369
				.0053	-.0031
C 17	.56996	.32048	.00693	.0399	.0297
				.0048	-.0059
N 18	.88119	.45244	-.15628	.0605	.0389
				.0084	-.0042
O 19	.89543	.39042	-.20929	.0892	.0549
				-.0023	-.0015
O 20	.94521	.53544	-.16863	.0925	.0462
				.0184	.0061
N 21	.65228	.53764	.11652	.0544	.0407
				-.0019	-.0134
O 22	.74893	.61186	.10739	.0812	.0400
				-.0082	-.0101
O 23	.53541	.52425	.17921	.0775	.0700
				-.0110	-.0002
N 24	.44081	.24065	.01768	.0447	.0307
				.0010	-.0086
O 25	.43599	.18849	-.04005	.0585	.0363
				-.0148	-.0104
O 26	.33960	.22824	.08274	.0594	.0596
				.0068	.0075
H 05	.97372	.25934	-.11554	.0211	.0211
H107	.68377	.05180	.19336	.0658	.0658
H207	.87115	.01150	.19461	.0987	.0987
H307	.78487	-.00683	.11930	.0564	.0564
H108	.98252	.24532	.16418	.1537	.1537
H208	1.00093	.18357	.19983	.1253	.1253
H308	.83237	.20489	.23654	.1221	.1221
H110	.78747	-.04298	-.08201	.1039	.1039
H210	.72966	-.03124	-.15553	.0629	.0629
H310	.57454	.00146	-.09142	.1021	.1021
H111	.86044	.20119	-.21091	.0799	.0799
H211	.82127	.09980	-.23966	.1259	.1259
H311	.64072	.15963	-.20271	.1529	.1529
H 12	.65496	.30303	-.10842	.0192	.0192
H 14	.83441	.54569	-.02945	.0375	.0375
H 16	.47639	.37734	.10922	.0340	.0340

LEBENS LAUF

Name: Paul Josef Kruck

Geburtsdatum: 5. Februar 1955

Geburtsort: Unterhausen/Kr. Neuburg

Eltern: Anton Kruck, Landwirt
Christine Kruck, geb. Appel

Schul Ausbildung: Sept. 1961 bis Juli 1967: Besuch der Grundschule in Oberhausen
Sept. 1967: Übertritt in die Knabenrealschule St. Augustin in Neuburg/Donau
Sept. 1971: Übertritt ins Peutingen-Gymnasium in Augsburg
Sept. 1972: Wechsel an das Descartes-Gymnasium in Neuburg/Donau
Mai 1975: Reifeprüfung am Descartes-Gymnasium

Wehrdienst: Juli 1975 bis Sept. 1976: Grundwehrdienst

Studium: Nov. 1976: Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1979: Diplomvorprüfung
Juli 1981: Diplomhauptprüfung
Sept. 1981 bis Juni 1982: Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper
Aug. 1982 bis Jan. 1986: Anfertigung der Dissertation unter gleicher Anleitung

Berufstätigkeit: Aug. 1982 bis Juli 1986: angestellt als vollbeschäftigte wissenschaftliche "Hilfskraft" am Institut für organische Chemie

